

## ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСИ В УПРУГОДЕФОРМИРОВАННОМ ПОЛИКРИСТАЛЛЕ

*В.В.Слезов<sup>1</sup>, О.А.Осмаев<sup>2,1</sup>, Р.В.Шаповалов<sup>1</sup>.*

<sup>1</sup> - *Институт теоретической физики, ННЦ "Харьковский физико-технический институт", Украина, 61108, г. Харьков, ул. Академическая 1.*

<sup>2</sup> - *Украинская Государственная Академия Железнодорожного Транспорта, Украина, 61050, г. Харьков, пл. Феербаха 7, e-mail: oleg\_osmayev@kipt.kharkov.ua*

Вивчена ізотермічна сегрегація домішки із зерна кінцевого розміру в міжзерену границю у матеріалі, який знаходиться у пружно деформованому стані. В випадку слабого розчину одержана еволюція за часом концентрації домішки для зерен довільної форми. Одержана замкнута система алгебраїчних рівнянь для концентрації домішки у границі, як функція часу і положення на поверхні зерна. Для зерен сферичної форми визначена залежність концентрації слабого розчину домішки в границі зерна від її границі. Розглянута кінетика перерозчинення домішки, коли змінюється температура експлуатації матеріалу.

Изучена изотермическая сегрегация примеси из зерна конечного размера в межзеренную границу в материале, находящемся в упругонапряженном состоянии. В случае слабого раствора найдена временная эволюция концентрации примеси для зерен произвольной формы. Получена замкнутая система алгебраических уравнений для концентрации примеси в границе, как функции времени и точки границы. Для зерен сферической формы получена зависимость концентрации слабого раствора примеси в границе зерна от ее ориентации. Рассмотрена кинетика перерастворения примеси при изменении температуры эксплуатации материала.

Isothermal segregation in solid being in elastic stressed state is studied. The segregation is realized from the grain of finite size to an interface. The temporal evolution of impurity concentration for grains is defined. Algebraically closed system of equations as function of time and interface point is obtained. This system is valid both for dilute and concentrated solutions of impurity in the interface. Dependence of dilute impurity solution concentration in the interface on the grain boundary orientation for spherical shape grains is derived. The kinetic of impurity dissolution with temperature change is considered.

### ВВЕДЕНИЕ

Во многих практически важных случаях поликристаллические материалы находятся под действием внешней механической нагрузки. При достаточно низких температурах (не превышающих 0.4 температуры плавления материала  $T_{пл}$ ) и небольших нагрузках (в любом случае меньших, чем предел текучести поликристалла  $\sigma^{0.2}$ ) образец можно считать находящимся в упругонапряженном состоянии и пренебречь незначительными в этих условиях процессами пластической деформации.

### 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В теории упругости поликристалл с достаточной точностью считают упругоизотропным материалом. Для отдельного кристаллита такой подход оправдан только в случае слабой анизотропии его упругих свойств (подробнее см. [3]). Предположим, что данное условие выполнено. Пусть также характерная длина неоднородности тензора напряжений  $L$  существенно больше среднего размера зерна  $l$ ,

$$L = \left| \frac{\sigma_{ik}}{\nabla \sigma_{ik}} \right| \gg l$$

Условие слабой неоднородности нагрузки справедливо практически во всех случаях. В силу вышеизложенного, считаем, что внешняя нагрузка  $\sigma_{ik}$  не зависит от пространственных координат для одного зерна. В отличие от работ [1,2,8] рассмотрим зерно с характерным размером  $l$ , произвольной формы. В поликристаллах во всех зернах (на расстояниях порядка  $L$ ) протекают аналогичные процессы, и зерна находятся в среднем в одинаковых условиях. Накопление примеси в границе, прилегающей к отдельному зерну, определяется потоками примеси в зерне на его границу. Поток примеси через середину межзеренной границы в среднем равен нулю. Таким образом, в хорошем приближении для изучения процесса сегрегации примеси в поликристалле достаточно изучить процессы, протекающие в одном зерне.

Химический потенциал для слабого раствора примеси в зерне, как известно, имеет вид:

$$\mu = \psi + kT \ln c - \frac{1}{3} \Omega s p \sigma_{ik} \quad (1)$$

где  $\psi$  — избыточная энергия растворения примеси в зерне,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $c$  — концентрация примеси,  $\Omega$  —

избыточный объем атома примеси,  $-\frac{1}{3}sp\sigma_{ik}$  — гидростатическое давление. Последнее слагаемое в химическом потенциале — это энергия центра дилатации в однородном поле механических напряжений [4].

Как показано в [4], упругое поле центра дилатации в бесконечной изотропной среде описывается тензором -девиатором, поэтому здесь мы полностью пренебрегаем упругим взаимодействием атомов внутризеренной примеси друг с другом.

Следовательно,  $\sigma_{ik}$  в данном приближении определяется только внешними источниками напряжений.

Диффузионный поток, как известно, пропорционален градиенту химического потенциала. Из (1) видно, что однородное механическое напряжение не изменит вид внутризеренных потоков по сравнению с работами [1,2].

Химический потенциал примеси в границе запишем в виде потенциала Ленгмюра [5]

$$\mu^b = \psi^b + \beta c^b + kT \ln \frac{c^b}{1 - c^b} + \varepsilon$$

Здесь учитывается, что концентрация примеси в границе может быть достаточно большой.  $\psi^b$  - избыточная энергия растворения атома примеси в границе,  $\beta$  - константа взаимодействия атомов примеси на соседних узлах,  $c^b$  - концентрация примеси в границе. Третье слагаемое в выражении для химпотенциала учитывает, что на одном узле находится не более одного атома примеси, четвертое слагаемое  $\varepsilon$  - энергия взаимодействия атома примеси в границе с упругим полем.

Явный вид  $\varepsilon$  получим, используя известное выражение для энергии взаимодействия дислокационного выделения (или междоузельной дислокационной петли) с внешним упругим полем [6]. Вектор Бюргера петли в этом случае совпадает с вектором нормали к границе зерна в данной точке. Экстраполируя размер диска до атомного, получим упругую энергию, приходящуюся на атом примеси в данной точке границы:

$$\varepsilon = -\Omega^b \sigma_{ik} n_i n_k,$$

где  $\Omega^b$  подобно  $\Omega$  является избыточным объемом на атом примеси в границе,  $n_i$  - компонента вектора нормали к границе зерна в данной точке. Таким образом, химический потенциал атома примеси в границе имеет вид:

$$\mu^b = \psi^b + \beta c^b + kT \ln \frac{c^b}{1 - c^b} - \Omega^b \sigma_{ik} n_i n_k. \quad (2)$$

Константа  $\beta$  должна учитывать все виды взаимодействия между атомами примеси в границе,

в том числе упругое. Как правило, слагаемое  $\beta c^b$  значительно меньше остальных слагаемых в выражении (2). Раствор в зерне слабый, поэтому энергия упругого взаимодействия атомов примеси в зерне и в границе зерна существенно меньше энергии взаимодействия с внешним упругим полем.

Следовательно, в (2), как и в (1),  $\sigma_{ik}$  - тензор механических напряжений, создаваемых внешними источниками.

Диффузия примеси в границе зерна происходит намного быстрее процессов в самом зерне:

$$\frac{D^b}{D} \gg 1, \quad (3)$$

где  $D^b$  и  $D$  - коэффициенты диффузии примеси в границе зерна и в зерне соответственно. В силу (3) в границе зерна происходит быстрая подстройка к потоку из объема зерна, и, следовательно,

химический потенциал  $\mu^b$  не зависит от точки границы.

В работе [2] было сделано достаточно общее предположение, что скорость встраивания атома примеси в границу зерна значительно превышает скорость подвода вещества к границе. Это означает, что на границе устанавливается локальное равновесие за время, много меньшее характерного времени диффузии примеси к границе зерна. Химические потенциалы примеси в границе и в произвольной точке  $f$  поверхности зерна равны

$$\mu|_f = \mu^b|_f. \quad (4)$$

Из выражений (2) - (4) и однородности  $\sigma_{ik}$  получим, что

$$c|_f = \lambda(t), \quad (5)$$

то есть концентрация примеси в произвольной точке  $f$  у поверхности зерна не зависит от координат этой точки. Связь между  $c^b$  и  $\lambda(t)$  получим из соотношения (4):

$$\frac{c^b}{1 - c^b} \Big|_f = \gamma|_f \lambda(t), \quad (6)$$

$$\gamma|_f = \gamma_0 \exp \left[ \frac{\Omega^b \sigma_{ik} n_i n_k - \frac{1}{3} \Omega sp \sigma_{ik}}{kT} \right],$$

где

$$\gamma_0 = \exp \left[ \frac{\psi - \psi^b}{kT} \right];$$

$\gamma|_f$  - коэффициент перераспределения примеси, как и в работе [8],  $\gamma|_f$  является функцией координат. Таким образом, вклад механической нагрузки ограничивается изменением коэффициента перераспределения. Радиус кривизны зерна в общем случае существенно превышает размеры атома, поэтому коэффициент перераспределения для достаточно большого участка границы зависит только от направления вектора нормали к данному участку.

В случае отсутствия нагрузки соотношение (6) – обычное соотношение Ленгмюра, вырождающееся при  $c^b \ll 1$  в классическое соотношение Генри:

$$c^b = \gamma|_f \lambda(t) \quad (7)$$

Диффузия примеси в зерне описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (8)$$

$$c(t=0) = c^0, \quad (9)$$

$$c|_f = \lambda(t), \quad (10)$$

где  $c^0$  - начальная концентрация примеси в зерне. Начальное условие достаточно очевидно. Действительно, за время образования поликристалла из расплава существенной сегрегации примеси в границы не произойдет. Поэтому  $c^0$  - константа, зависящая от предыстории образца.

Уравнения диффузии примеси, естественно, дополняются законом сохранения примеси:

$$\int_V c dV + d \int_S c^b dS = c^0 V + c^{0b} dS \quad (11)$$

где  $V$  - объем зерна,  $2d$  - ширина межзеренной границы,  $S$  - площадь поверхности зерна,  $c^{0b}$  - начальная концентрация примеси в границе зерна.

Уравнения (6) – (11) образуют замкнутую систему, описывающую процесс сегрегации под нагрузкой. Решение данной системы будем искать в виде:

$$c = c_1 + c_2 + \lambda(t), \quad (12)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  решения уравнений с однородными граничными условиями.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \Delta c_1$$

$$c_1|_f = 0$$

$$c_1(t=0) = c_{10} = c^0 - \lambda(0) \quad (13)$$

$$c_1 = \sum_n R_n(r) \frac{c_{10} \int_V R_n(r) dV}{\int_V (R_n(r))^2 dV} \exp(-\mu_n D t) \quad (14)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D \Delta c_2 - \frac{\partial \lambda}{\partial t}$$

$$c_2|_f = 0$$

$$c_2(t=0) = 0 \quad (15)$$

$$c_2 = - \sum_n R_n(r) \frac{\int_V R_n(r) dV}{\int_V (R_n(r))^2 dV} \int_0^t d\tau \frac{\partial \lambda(\tau)}{\partial \tau} \exp((\tau - t)\mu_n D) \quad (16)$$

где  $R_n$  и  $\mu_n$  являются решением задачи Штурма – Лиувилля для данного зерна

$$\Delta R_n + \mu_n = 0$$

$$R_n|_f = 0 \quad (17)$$

Функции  $R_n$  образуют полный ортогональный базис:

$$\sum_n A_n = \frac{1}{V} \sum_n \frac{\left( \int_V R_n(\vec{r}) dV \right)^2}{\int_V (R_n(r))^2 dV} = 1 \quad (18)$$

где

$$A_n = \frac{1}{V} \frac{\left( \int_V R_n(\vec{r}) dV \right)^2}{\int_V (R_n(r))^2 dV} \quad (19)$$

Подставим (14) и (16) в (12) и проинтегрируем полученное выражение по объему зерна. Учитывая полноту ортогонального базиса  $\{R_n\}$ , выполним в (16) интегрирование по частям по переменной  $\tau$ . Используя закон сохранения (11), получим следующее соотношение:

$$c^0 S(t) + \int_0^t \lambda(\tau) \frac{\partial S(t-\tau)}{\partial \tau} d\tau = (c^b - c^{0b}) \frac{d}{l} \quad (20)$$

где  $2d$  – толщина границы зерна,  $l$  – средний размер зерна – отношение объема зерна к площади его поверхности. Функция  $S(t)$  определяется через собственные вектора и собственные числа краевой задачи (17).

$$S(t) = \sum_n A_n (1 - \exp(-\mu_n D t))$$

$$S(0) = 0$$

$$S(\infty) = 1. \quad (21)$$

## 2. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Используя метод, развитый в [2], интегральное уравнение (20) преобразуем в алгебраическое, при

этом, не нарушая закон сохранения (11) на всех стадиях процесса сегрегации :

$$d \left( \int_S c^b dS - c^{ob} S \right) = V(c^0 - \lambda(t)) S(t) \quad (22)$$

В случае слабого раствора примеси в границе зерна получим систему (7), (22) двух алгебраических уравнений. Как показано ниже, для  $\gamma|_f$  достаточно использовать линейное по нагрузке приближение. Подставив (7) в левую часть (22), получим:

$$d \left( \int_S c^b dS - c^{ob} S \right) = d(\chi \gamma_0 \lambda(t) - c^{ob} S) \quad (23)$$

$$\chi = \int_S \left[ \frac{\Omega^b \sigma_{ik} n_i n_k - \frac{1}{3} \Omega sp \sigma_{ik}}{kT} + 1 \right] dS \quad (24)$$

Приравнявая правые части (22) и (23), находим явный вид  $\lambda(t)$  :

$$\lambda(t) = \frac{c^0 S(t) + \frac{d}{l} c^{ob}}{S(t) + \frac{d}{V} \gamma_0 \chi} \quad (25)$$

и, подставляя (25) в (7), получаем сегрегацию примеси  $c^b(t)$  в произвольный момент времени:

$$c^b(t) = \frac{c^0 S(t) + \frac{d}{l} c^{ob}}{S(t) + \frac{d}{V} \gamma_0 \chi} \gamma_0 \left( 1 + \frac{\Omega^b \sigma_{ik} n_i n_k - \frac{1}{3} \Omega sp \sigma_{ik}}{kT} \right) \quad (26)$$

Оценим влияние упругого поля на сегрегацию атомов примеси в стали. При температуре  $T=700$  К для ряда сталей предел текучести  $\sigma_{0.2}$  находится в интервале  $10^8 \dots 10^9$  Па. Избыточный объем атома примеси  $\Omega \approx 1 \dots 10 A^3$  [7]. Максимальный вклад упругого поля в сегрегацию при данных параметрах

$$\frac{\Omega \sigma_{0.2}}{kT} \leq 0.1 \quad (27)$$

Таким образом, концентрация примеси в различных типах границы может отличаться от средней на 10%. Соответственно разность между максимальной и минимальной зернограницными концентрациями может достигать 20% от среднего значения величины.

При  $t \rightarrow \infty, S(t) \rightarrow 1$  система приходит в равновесное состояние, и выражение для концентрации примеси в границе принимает вид:

$$c^b(\infty)|_T = \frac{c^0 + \frac{d}{l} c^{ob}}{1 + \frac{d}{V} \gamma_0(T) \chi(T)} \gamma_0(T) \times \left( 1 + \frac{\Omega^b \sigma_{ik} n_i n_k - \frac{1}{3} \Omega sp \sigma_{ik}}{kT} \right) \quad (28)$$

Поскольку  $\gamma_0(T)$  меняется с температурой значительно сильнее, чем  $\frac{\sigma \Omega}{kT}$ , то  $c^b(\infty)|_T$  является убывающей функцией температуры. Поэтому для уменьшения концентрации примеси в границе зерна достаточно повысить температуру системы.

Отношение времени эксплуатации  $t_{ex}$  ко времени восстановления безопасной концентрации примеси  $t_{re}$  с достаточной точностью можно оценить как отношение соответствующих коэффициентов диффузии примеси в зерне. Так как в слабом упругом поле коэффициент диффузии меняется незначительно, то можно воспользоваться оценкой приведенной в работе [2], где при  $\frac{t_{ex}}{t_{re}} = 10^3$

$$\frac{\Delta T}{T_{ex}} = \frac{1}{2} \dots \frac{1}{3} \quad (29)$$

Действительно, коэффициент диффузии в упругом поле

$$D = D_0 \exp \left[ - \frac{\sigma \Omega}{kT} \right]$$

Поэтому

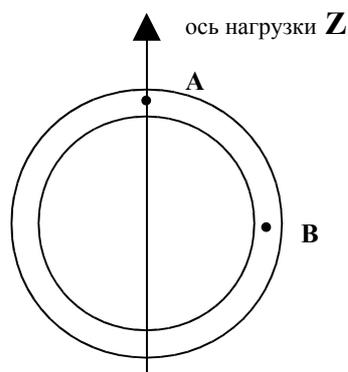
$$\frac{D^{ex}}{D^{re}} = \frac{D_0^{ex} \exp \left[ - \frac{\sigma \Omega}{kT_{ex}} \right]}{D_0^{re} \exp \left[ - \frac{\sigma \Omega}{kT_{re}} \right]}$$

При  $T_{ex} = 700$  К из (29) следует, что  $T_{re} \approx 1000$  К и, воспользовавшись оценкой (27), получим для одностороннего сжатия

$$\frac{D^{ex}}{D^{re}} \approx 0.97 \frac{D_0^{ex}}{D_0^{re}}$$

где  $D_0$  - коэффициент диффузии в отсутствии внешнего упругого поля.

Для примера рассмотрим влияние одноосной нагрузки на сегрегацию, происходящую в зерне сферической формы (см.рис.). В данном случае



$$\sigma_{ik} = \sigma_{zz} = p,$$

$$\chi = S \left( \frac{\frac{1}{3}(\Omega^b - \Omega)p}{kT} + 1 \right),$$

из (26) получим:

$$c^b(A) - c^b(B) \sim \Omega^b p$$

$$\frac{c^b(A) - c^b(B)}{c^b(B)} = - \frac{3\Omega^b}{\Omega}$$

Из (26) видно, что влияние упругого поля проявится в том, что количество примеси, ушедшей в границу зерна, будет зависеть от ориентации участка границы. Таким образом, даже в случае сферической симметрии зерна анизотропия упругого поля вызовет при достижении критической концентрации примеси в границе образование анизотропно расположенных зернограницных преципитатов, ухудшающих механические свойства материала.

### 3. ВЫВОДЫ

1. В работе изучена кинетика зернограничной сегрегации примеси в материале, находящемся в упруго-напряженном состоянии.
2. Найдена эволюция во времени концентрации примеси для зерен произвольной формы.
3. Показано, что при кратковременном (по сравнению со временем эксплуатации) повышении температуры концентрация примеси в границе зерна уменьшается.
4. Показано, что условия выпадения зернограничных выделений при наличии внешней механической нагрузки становятся анизотропными.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.В.Слезов, Л.Н.Давыдов, В.В.Рогожкин *Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. I. Слабый раствор* //ФТТ, 1995, т.37, с.3665-3579.
2. В.В. Слезов, О.А.Осмаев, В.В.Рогожкин *Зернограничная сегрегация примеси в поликристаллах при доминирующем массопереносе комплексами* // ФНТ, 1997, т.23, №2, с. 218-232.
3. И.М.Лифшиц, Л.Н.Розенцвейг //ЖЭТФ, 1946, т.16, с.967
4. Д.Ж.Эшелби, *Континуальная теория дислокаций*. М: «Иностранная литература»; 1963.
5. Б.С.Бокштейн, И.В.Копецкий, Л.С.Швиндлерман. *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах*. М: «Металлургия»; 1986.
6. Ж.Фридель. *Дислокации*. М: «Мир»; 1967.
7. А. Н.Орлов. *Дефекты* Физическая энциклопедия под редакцией А. М. Прохорова, т.1, М: «Советская энциклопедия»; 1988.
8. В.В.Слезов, О.А.Осмаев, Р.В.Шаповалов *Сегрегация примеси в упругонапряженном поликристалле*//МФиНТ, 2002 (принято в печать).