

УДК 635.343.1

©1995

ПОЗДНЯЯ СТАДИЯ ЭВОЛЮЦИИ ВЫДЕЛЕНИЙ НОВОЙ ФАЗЫ СЛОЖНОГО СОСТАВА НА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦАХ

В.В.Слезов, В.В.Рогожкин, А.С.Абызов

Харьковский физико-технический институт,
310108, Харьков, Украина
(Поступила в Редакцию 9 февраля 1995 г.)

Рассмотрен рост выделений новой фазы сложного стехиометрического состава на межзеренной границе. Предполагается, что диффузия примеси в объеме зерна уже закончилась и примесь сосредоточена на границе. Получено выражение для скорости роста плоских и чечевицеобразных выделений с учетом экранировки диффузионных полей. Рассмотрена поздняя стадия роста выделений на границе, характеризующаяся универсальной, т.е. не зависящей от начальных условий, функцией распределения.

В процессе изготовления и последующей эксплуатации сплавов возможна диффузия примеси, растворенной в объеме зерна, на его границу. Это может существенно изменить свойства сплава; в частности, в сталях сегрегация серы, мышьяка, фосфора и некоторых других примесей на межзеренных границах может приводить к увеличению температуры вязкохрупкого перехода, т.е. к потере вязкости (см., например, [1]). Примесь выпадает в виде новой фазы, если ее концентрация на границе превышает некоторое критическое значение, определяемое константой химической реакции (в случае выпадения сложного соединения) или равновесной концентрацией у плоской границы (для одноатомных выделений). Особенностью данного процесса является то, что в двумерном случае не существует стационарных диффузионных потоков, поэтому необходимо учитывать экранировку диффузионных полей в ансамбле выделений [2]. В данной работе рассмотрен рост химических соединений на границе между зернами. В состав соединения входят атомы примеси (А) и матрицы (С): A_mC_n , где m, n — стехиометрические коэффициенты (случай одноатомного выделения получается при $m = 1, n = 0$). Предполагается, что диффузионные процессы в объеме зерна уже закончились и примесь сосредоточена на границе. Решение задачи об эволюции системы выделений разбивается на два этапа. Сначала будет получено выражение для скорости роста с учетом экранировки. Во второй части будет рассмотрена поздняя стадия роста выделений на границе, характеризующаяся универсальной, т.е. не зависящей от начальных условий, функцией распределения.

1. Рассмотрим выделение двух типов: плоские диски с постоянной высотой h (в простейшем случае h равно межатомному расстоянию) и объемные выделения, форма которых в процессе роста не изменяется. Во втором случае объем выделения определяется выражением $V = (4\pi/3)FR^3$, где F — коэффициент формы. Для шара $F = 1$, для четырехугольных выделений, составленных из двух шаровых сегментов высотой H каждый, имеем

$$F = 1 + (1/2) \cos \beta - (3/2) \cos^3 \beta, \quad (1)$$

где

$$\beta = \arccos(1 - H/R).$$

Отметим, что материал, из которого строится выделение, поступает только в узкой области пересечения границы выделения и зерна, а затем перераспределяется по поверхности выделения. Поэтому для неизменности формы выделения необходимо, чтобы перераспределение происходило быстрее, чем изменение радиуса выделения. Для выделений в объеме зерна это требование не накладывает каких-либо ограничений, так как массоперенос вдоль поверхности выделения происходит быстрее, чем в объеме. В данном же случае и рост выделения, и перераспределение материала происходят за счет поверхностной диффузии, поэтому при большой пересыщенности форма выделения может изменяться в процессе роста. Однако мы будем пренебрегать такой возможностью, поскольку на поздней стадии роста пересыщенность близка к нулю.

Поток атомов примеси на выделение представим в виде суммы двух слагаемых: $j = j_0 + j_1$ [2]. Поток j_0 определяется различием равновесной концентрации вблизи выделений с разными радиусами, а поток j_1 обусловлен источником. Отметим, что в отсутствие источника поток j_0 приводит к перекоденсации выделений, поэтому он называется обменным. Аналогично представим концентрацию $c = c_0 + c_1$. Концентрация c_1 удовлетворяет уравнению

$$\Delta c_1 - K/D_s = 0 \quad (2)$$

с граничными условиями

$$c_1|_R = 0, \quad dc_1/dx|_{R_0} = 0, \quad (3)$$

$$c_1|_{r \geq R_0} = c^*. \quad (4)$$

Аналогично для c_0 имеем

$$D_s \Delta c_0 + (K - I_0 - d\bar{c}/dt)\theta(r - R) = 0, \quad (5)$$

$$c_0|_R = c_R, \quad c_0|_{\infty} = \bar{c} - c^*. \quad (6)$$

Здесь D_s — коэффициент диффузии вдоль границы, R — радиус выделения, R_0 — радиус области влияния, c_R — равновесная концентрация вблизи границы выделения, \bar{c} — среднее значение концентрации, K — скорость поступления атомов примеси на границу, I_0 — мощность стоков для концентрации c_0 (такое разделение возможно, поскольку мощность стоков, которыми являются выделения, линейна по концентрации), $\theta(x)$ — единичная функция Хевисайда. Область влияния выделения (или поры, дислокации), введенная в рассмотрение [2], представляет собой некоторую область матрицы вокруг данного выделения, в

которой нет других стоков. Иными словами, это та область, из которой выделение получает материал для роста, а граница области влияния — это линия «водораздела» между соседними выделениями (при этом, как было сказано выше, не учитываются обменные потоки). Далее будет показано, что при $K \rightarrow 0$ концентрация $c^* \rightarrow 0$, а радиус области влияния стремится к некоторой константе. Таким образом, источник нужен лишь для того, чтобы выявить эти линии «водораздела», поэтому после определения R_0 будем полагать $K = 0$.

Уравнение (2) с граничным условием (3) имеет решение

$$c_1(r) = -\frac{K(r^2 - R^2)}{4D_s} + \frac{KR_0^2}{2D_s} \ln \frac{r}{R}.$$

Учитывая граничное условие (4), отсюда получаем уравнение, связывающее радиус области влияния R_0 и c^* ,

$$2D_s c^*/K = -(R_0^2 - R^2)/2 + R_0^2 \ln(R_0/R). \quad (7)$$

Видно, что R_0 является функцией R и отношения $D_s c^*/K$. Введем $R^* = (D_s c^*/K)^{1/2}$. Для больших выделений ($R \gg R^*$) из (7) получаем

$$R_0 = R + (4D_s c^*/K)^{1/2}. \quad (8)$$

В противоположном случае ($R \ll R^*$) имеем

$$R_0 = 2 \left\{ D_s c^* / [K \ln(2D_s c^*/KR^2)] \right\}^{1/2}. \quad (9)$$

В дальнейшем мы будем исследовать в основном этот случай, так как выражение (9) качественно описывает и относительно позднюю стадию роста, когда размер и доля выделений уже не малы, но $R_0 \gtrsim 2R$.

Величина c^* определяется мощностью стоков вне области влияния. Поскольку стоками для примесных атомов являются только выделения, сумма площадей областей влияния всех выделений равна площади границы. Поэтому можно записать

$$\pi \int_0^{\infty} f(R) R_0^2(R) dR = 1.$$

Отсюда видно, что размер области влияния зависит только от конфигурации системы, но не от мощности источника. Предполагая, что функция распределения выделений по размерам на единице площади $f(R)$ имеет резкий максимум вблизи среднего размера \bar{R} , получаем

$$R_0(\bar{R}) = \bar{R}/\sqrt{Q}, \quad (10)$$

где $Q = \int_0^{\infty} \pi R^2 f(R) dR$ — занятая выделениями доля поверхности.

Определяя входящее в (9) отношение R_0/\bar{R} с помощью (10), получаем уравнение для c^* , откуда

$$\frac{D_s c^*}{K} = \bar{R}^2 \frac{\ln(1/2Q)}{4Q}. \quad (11)$$

Подставляя это выражение в (7), получаем для $R \lesssim R^*$

$$\frac{R_0(R)}{\bar{R}} = \left[\frac{\ln(1/2Q)}{Q \ln[(\bar{R}/R)^2/2Q]} \right]^{1/2}.$$

Полученное выражение определяет радиус области влияния для выделения с радиусом R в зависимости от среднего размера \bar{R} и доли границы, занятой выделениями Q . Подставляя в это выражение $R = \bar{R}$, получаем очевидный результат: радиус области влияния равен половине расстояния между выделениями (см. (9)). С ростом R при неизменных \bar{R} и Q отношение R_0/\bar{R} уменьшается, и при больших R следует использовать выражения (8), (10), в этом случае $R_0 \gtrsim R$.

Вернемся к рассмотрению обменного потока. Представим его в виде

$$j_0 = D_s \phi(R)(c_0 - c_R)/R \quad (12)$$

и выделим среднее по границе значение \bar{j}_0

$$j_0 = \bar{j}_0 + \delta j_0,$$

где

$$\bar{j}_0 = D_s \phi(R)(\bar{c} - c^* - c_R)/R,$$

$$\delta j_0 = D_s \phi(R)(c_0 - \bar{c} - c^*)/R.$$

Для средних значений уравнение (5) имеет конечное решение, если выполнено условие

$$K - I_0(\bar{j}_0) - d\bar{c}/dt = 0.$$

Легко видеть, что это условие представляет собой уравнение баланса вещества в растворе и выделениях. Отсюда имеем

$$D_s \Delta c_0 - I_0(\delta j)\theta(r - R_0) = 0. \quad (13)$$

Учитывая, что

$$I = 2\pi \int_0^{\infty} R j(R) f(R) dR,$$

получаем из (13) уравнение для определения c_0

$$\Delta c_0 - l^{-2}(c_0 - \bar{c} + c^*)\theta(r - R_0) = 0.$$

Здесь радиус экранирования l определяется выражением

$$l^{-2} = 2\pi \int_0^{\infty} \phi(R) f(R) dR = 2\phi(\bar{R})Q/\bar{R}^2. \quad (14)$$

Решение этого уравнения с граничными условиями (6) в области $r \leq R_0$ имеет вид

$$c_0(r) = A \ln(r/R) + c_R,$$

а в области $r \geq R_0$

$$c_0(r) = BK_0(r/l),$$

где $K_0(r/l)$ — бесселева функция второго рода от мнимого аргумента. Константы A и B определяются из условия шивки решения при $r = R_0$. Определяя поток как $j = -D_s \partial c / \partial r|_{r=R}$ и сравнивая с (12), получаем

$$\phi(\bar{R}) = \left[\ln \frac{R_0}{\bar{R}} + \frac{l K_0(R_0/l)}{R_0 K_1(R_0/l)} \right]^{-1}.$$

Учитывая (11), (14), в первом приближении по Q получаем

$$l/\bar{R}_0 = [\ln(1/Q)]^{-1/2}. \quad (15)$$

В дальнейшем положим $K = 0$, и соответственно $c^* = 0$.

Скорость роста химического соединения, выпадающего на границе между зернами в виде плоского диска высотой h , определяется выражением

$$\dot{R} = -j|_{R\omega_1} / \left(mh\omega_0^{2/3} \right)^{-1},$$

где ω_1 — объем, занимаемый молекулой соединения, ω_0 — объем, занимаемый атомом примеси на границе. Подставляя в это выражение (12) и учитывая (15), получаем

$$\dot{R} = D^* (\bar{c} - c_R) / R, \quad (16)$$

где

$$D^* = D_s \frac{1}{mh\omega_0^{2/3}} \left[\ln \frac{1}{\sqrt{Q}} + \frac{1}{\sqrt{\ln(1/Q)}} \right]^{-1/2}. \quad (17)$$

Отметим, что эффективный коэффициент диффузии D^* зависит только от средних характеристик эффективной среды.

Выражение (16) удобно записать в общепринятом виде

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D^*}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right), \quad (18)$$

где

$$\alpha = \frac{\sigma\omega_1 c_\infty}{kT}, \quad (19)$$

$\Delta = \bar{c} - c_\infty$ — пересыщенность, c_∞ — равновесная концентрация атомов примеси у края выделения бесконечно большого радиуса (аналог плоской границы в трехмерном случае), σ — коэффициент линейного натяжения, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Аналогично определяем скорость роста объемных выделений

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D'}{R^2} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right), \quad (20)$$

$$D' = D_s \frac{1}{2Fm\omega_0^{2/3}} \left[\ln \frac{1}{\sqrt{Q}} + \frac{1}{\sqrt{\ln(1/Q)}} \right]^{-1/2}. \quad (21)$$

Здесь F — коэффициент, зависящий от формы выделения (см. (1)), величина α определяется (19).

Полученные выражения описывают рост и растворение плоского (17), (18) или объемного (20), (21) выделения на межзеренной границе. Они будут использоваться для анализа поведения системы выделений на поздней стадии, когда твердый раствор на границе истощен и происходит перераспределение материала между выделениями разных размеров.

2. Запишем систему уравнений, описывающую рост выделений на границе. Первое уравнение — уравнение непрерывности в пространстве размеров для функции распределения выделений $f(R, t)$ в данный момент времени

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(f \frac{dR}{dt} \right) = 0, \quad (22)$$

$$f|_{t=0} = f_0(R).$$

Второе уравнение — закон сохранения общего количества примеси на границе в растворе и выделениях.

$$Q_0 = \Delta + \frac{2\pi\omega_0^{2/3}mh}{\omega_1} \int_0^\infty R^2 f(R, t) dR. \quad (23)$$

Введем переменные $u = R/R_k = R\Delta/\alpha$, $x = \Delta_0/\Delta(t)$, $\tau = \ln x^2$, Δ_0 — пересыщенность в начальный момент времени. В этих переменных из (18) получаем

$$\frac{2}{3} \frac{du^3}{d\tau} = \gamma(u-1) - u^3,$$

$$\gamma = \frac{3D^*}{\alpha^2} \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\Delta^3} \right) \right]^{-1}. \quad (24)$$

Отметим, что эти уравнения, строго говоря, справедливы только на поздней стадии диффузионного распада, когда пересыщенность уменьшается с течением времени монотонно, что обеспечивает взаимно однозначное соответствие между t и τ [3]. Уравнение непрерывности для $\varphi(u, \tau)$ -функции распределения по относительным размерам имеет следующий вид

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial u} \left(\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right) = 0,$$

$$\varphi|_{\tau=t=0} = \varphi_0(v),$$

$$v = u|_{\tau=0} = R\Delta_0/\alpha, \quad (25)$$

а закон сохранения (23) следующий:

$$1 = \frac{\Delta_0}{Q_0} e^{-\tau/2} + \kappa e^\tau \int_0^\infty u^2 \varphi(u) du, \quad (26)$$

где

$$\kappa = \frac{2\pi\alpha^2\omega_0^{2/3}mh}{Q_0\Delta_0^2\omega_1}.$$

Так же как и в [3], асимптотическое решение этой системы определяется условиями

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \tau} \right|_{u=u_0} = 0, \quad \left. \frac{\partial}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial \tau} \right|_{u=u_0} = 0, \quad (27)$$

откуда находим

$$u_0 = 3/2, \quad \gamma_0 = 27/4. \quad (28)$$

Подставляя γ_0 в (24) и учитывая, что $R_{cr} = \alpha/\Delta$, получаем выражения, определяющие асимптотическое поведение критического размера выделений и пересыщенности,

$$R_{cr}^3(t) = R_{cr0}^3 + \frac{4}{9} D^* \alpha t, \quad (29)$$

$$\Delta = \left(\frac{4D^*t}{9\alpha^2} \right)^{-1/3}, \quad (30)$$

где R_{cr0} — критический размер выделений в начале асимптотической стадии распада.

Легко показать, что $\bar{R} = R_{cr}$, поэтому выражение (29) дает известный «закон $t^{1/3}$ », определяющий кинетику эволюции ансамбля частиц, т.е. на поздней стадии диффузионного распада куб среднего размера выделений растет пропорционально времени (медленнее, чем при постоянной пересыщенности, когда $R^2 \sim t$).

Учитывая (28), запишем (23) в виде

$$du/d\tau = -g(u),$$

где

$$g(u) = \frac{1}{2u^2} \left(u - \frac{3}{2} \right)^2 (u + 3). \quad (31)$$

Используя это обозначение, запишем асимптотическое решение уравнения непрерывности (25) в виде

$$\varphi(u, \tau) = \begin{cases} \chi(\tau + \psi)/g(u), & u < 3/2, \\ 0, & u \geq 3/2, \end{cases} \quad (32)$$

где

$$\psi(u) = \int_0^u \frac{du'}{g(u')} = \frac{8}{9} \ln(u+3) + \frac{10}{9} \ln\left(\frac{3}{2} - u\right) + \left(\frac{3}{2} - u\right)^{-1} - \ln \frac{9e^{2/3}}{2^{10/9}}, \quad (33)$$

а χ — некоторая произвольная функция, подлежащая определению из условия сохранения общего количества примеси (26), которое в пренебрежении членом $\exp(-\tau/3)$ имеет вид

$$\chi e^\tau \int_0^{3/2} \chi(\tau + \psi) \frac{u^2}{g(u)} du = 1.$$

Отсюда

$$\chi = A \exp[-(\tau + \psi)],$$

где

$$A = \left(\kappa \int_0^{3/2} e^{-\psi} \frac{u^2}{g(u)} du \right)^{-1} \approx \frac{1}{1.18\kappa}.$$

Введем $P(u)du$ — вероятность того, что выделение имеет размер от u до $u + du$, тогда

$$P(u) = \frac{1}{g(u)} e^{-\psi} \left(\int_0^{3/2} \frac{1}{g(u)} e^{-\psi} du \right)^{-1}. \quad (34)$$

Используя (33), легко показать, что нормировочный интеграл равен единице, поэтому

$$P(u) = \begin{cases} \frac{9e^{2/3}}{2^{1/9}} \frac{u^2 \exp[-(1.5 - u)^{-1}]}{(u + 3)^{17/9} (1.5 - u)^{28/9}}, & u < 3/2, \\ 0, & u \geq 3/2. \end{cases} \quad (35)$$

Количество выделений на единице площади определяется выражением

$$N(\tau) = \int_0^{3/2} \varphi(u, \tau) du = A e^{-\tau} = A R_{\text{cr}0}^2 / R_{\text{cr}}^2. \quad (36)$$

Используя (30), получаем выражение для τ

$$\tau = 2 \ln \left[\Delta_0 (4D^* t / 9\alpha^2)^{1/3} \right].$$

Эти формулы совместно с выражением для критического размера (29) полностью определяют асимптотическое распределение плоских выделений по размерам и во времени.

Рассмотрим теперь эволюцию системы объемных выделений. Вводя $\tau = \ln x^3$ (остальные безразмерные переменные те же, что и для плоских выделений), получаем из (20)

$$\begin{aligned} \frac{3}{4} \frac{du^4}{d\tau} &= \gamma(u - 1) - u^4, \\ \gamma &= \frac{4D'}{\alpha^3} \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\Delta^4} \right) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (37)$$

Уравнение непрерывности для функции распределения $\varphi(u, \tau)$ имеет вид (22), а закон сохранения выглядит следующим образом:

$$1 = \frac{\Delta_0}{Q_0} e^{-\tau/3} + \kappa e^{\tau} \int_0^{\infty} u^3 \varphi(u) du, \quad (38)$$

$$\kappa = \frac{4\pi\alpha^3\omega_0^{2/3}mF}{3Q_0\Delta_0^3\omega_1}.$$

Для асимптотического решения получаем $u_0 = 4/3$, $\gamma_0 = 256/27$,

$$R_{cr}^4(t) = R_{cr0}^4 + \frac{27}{64}D'(t), \quad (39)$$

$$\Delta = \left(\frac{27D't}{64\alpha^3}\right)^{-1/4}. \quad (40)$$

Сравнивая (29) и (39), видим, что для объемных выделений на границе средний размер растет медленнее, чем для плоских, пропорционально $t^{1/4}$.

Асимптотика функции распределения по относительным размерам $\varphi(u, t)$ и плотность вероятности $P(u)$ выводятся аналогично случаю плоских выделений

$$\varphi(u, \tau) = \begin{cases} A \exp(\tau + \psi)/g(u), & u < 4/3, \\ 0, & u \geq 4/3, \end{cases}$$

$$P(u) = \begin{cases} \frac{1}{g(u)}e^{-\psi}, & u < 4/3, \\ 0, & u \geq 4/3. \end{cases} \quad (41)$$

Здесь

$$\psi(u) = \frac{7}{6} \ln \left(1 - \frac{3}{4}u\right) + \frac{11}{12} \ln \frac{3u^2 + 8u + 16}{16} +$$

$$+ \frac{3u}{2(4-3u)} - \frac{1}{6\sqrt{2}} \left(\arctg \frac{6u+8}{8\sqrt{2}} - \arctg \frac{1}{\sqrt{2}} \right),$$

$$A = \left(\kappa \int_0^{4/3} e^{-\psi} \frac{u^3}{g(u)} du \right)^{-1} \approx \frac{1}{1.09\kappa}. \quad (42)$$

На рисунке уже приведены графики зависимости плотности вероятности $P(u)$, определяемой выражениями (35) и (43) для плоских и

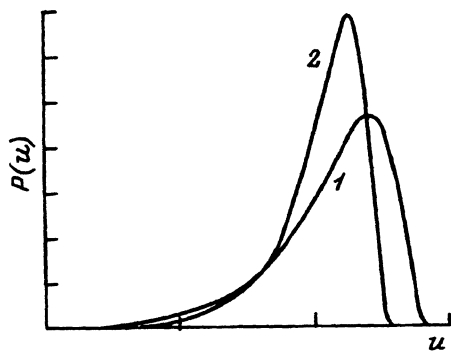


Рис. 1. Зависимость плотности вероятности для плоских (1) и объемных (2) выделений от размера выделения.

объемных выделений соответственно. Видно, что распределение объемных выделений имеет более резкий максимум, отвечающий меньшим, наиболее вероятным размерам выделений. Это связано с тем, что скорость роста объемных выделений быстрее убывает с радиусом (см. (18) и (20)).

Работа выполнена частично при поддержке Международного научного фонда (ISF) (грант № U2Y000).

Список литературы

- [1] Militzer M., Wieting J. Acta Met. **37**, 10, 2585 (1989).
- [2] Слезов В.В. ФТТ **31**(8), 1, 20 (1989).
- [3] Слезов В.В., Сагалович В.В. УФН **151**, 1, 67 (1987).