

УДК 539.219.3

©1995

## КИНЕТИКА СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ. I. СЛАБЫЙ РАСТВОР

*В.В.Слезов, Л.Н.Давыдов, В.В.Рогожкин*

Харьковский физико-технический институт,  
310108, Харьков, Украина  
(Поступила в Редакцию 30 декабря 1994 г.)

Изучена изотермическая сегрегация примеси из зерна конечного размера в межзеренную границу или на внешнюю свободную поверхность. Зерно аппроксимировалось плоскопараллельной пластиной, сферой и цилиндром. Получены простые приближенные алгебраические уравнения для концентрации примеси в границе как функции времени, которые справедливы как в случае слабого, так и концентрированного раствора примеси в границе и в зерне. В случае слабого раствора найдены концентрация примеси в границе и профиль концентрации примеси в зерне как функции времени. Показано, что на больших временах эти зависимости носят экспоненциальный характер, в отличие от известной корневой зависимости для зерна неограниченного размера. Рассмотрена кинетика перераспределения примеси.

Как известно, многие свойства поликристаллических материалов определяются наличием примеси в межзеренной границе и ее возможностью скапливаться там, диффундируя из тела зерна. В результате последнего процесса (сегрегации) атомная концентрация примеси в границе может во много раз (это число называется коэффициентом перераспределения) превышать ее же концентрацию в теле зерна. Причиной тому служит дефектное строение границы с менее прочными, чем в зерне, межатомными связями.

Зернограничная сегрегация примеси исследовалась во многих как экспериментальных, так и теоретических работах. Интерес к этому вопросу связан, в частности, с тем, что сегрегация вызывает отпускную хрупкость материалов. В первых работах [1-3], разъяснивших и описавших кинетику межзеренной сегрегации, было показано, что этот процесс контролируется как диффузией в объеме зерна, так и ограниченной возможностью границы поместить сегрегирующую примесь. В последующих работах, например [4-6], в рамках того же теоретического подхода рассматривалась одновременная сегрегация нескольких видов примеси, а также неравновесная сегрегация, когда температура материала меняется в процессе сегрегации (как это имеет место при закалке или отпуске).

В теоретических работах, как правило, рассматривалось зерно больших размеров, по сути, монокристалл. Точнее, зерно аппроксимировалось полубесконечной средой. Это, безусловно, оправдано, когда зерна велики или диффузия замедлена (невысокие температуры), либо, когда интерес представляет начальная стадия сегрегации, не вызвавшая еще существенного перераспределения примеси в зерне. Очевидно, что в случае бесконечно большого зерна, являющегося источником примеси неограниченной мощности, равновесная или асимптотическая (на больших временах) концентрация примеси в нем будет той же, что и в начале процесса. Поэтому имеющийся подход не в состоянии оценить обеднение зерна примесью и дает заведомо завышенные значения концентрации примеси в границе.

Для того чтобы получить более корректное описание реального поликристалла, необходимо рассмотреть сегрегацию из зерна конечных размеров, что и делается в настоящей работе. Это тем более необходимо для изучения процессов в мелкодисперсном материале или при повышенных температурах. Развиваемый ниже подход позволяет рассмотреть сегрегацию не только из зерна с плоскопараллельными границами, но и в более реалистичном случае — из зерна сферической формы (а также цилиндрической). Естественно, что как предельный случай, когда размер зерна стремится к бесконечности, получаются известные результаты [1,2].

В прежней постановке задачи единственным характерным параметром длины была эффективная ширина границы,  $\alpha d$ , где  $d$  — реальная ширина границы и  $\alpha$  — коэффициент перераспределения примеси. В предлагаемой же постановке возникает новый параметр длины — размер зерна  $l$ . Поэтому в качестве характерных диффузионных длин, в принципе, могут выступать величины  $l$ ,  $\alpha d$  и их комбинации, а характерных времен сегрегации —  $l^2/D$ ,  $\alpha^2 d^2/D$  и их комбинации, где  $D$  — коэффициент объемной диффузии. Разумеется, о характерных временах можно говорить в случае экспоненциальной временной зависимости ( $-\exp(-\frac{Dt}{l^2}k^2)$ , как в рассматриваемом ниже случае). Если же, как в работах [1,2], эта зависимость на больших временах носит степенной характер, то о величине  $\alpha^2 d^2/D$  можно говорить как об обезразмеривающем время параметре.

## 1. Постановка задачи

Рассмотрим вначале зерно в виде плоскопараллельной пластины, вдоль боковых сторон которой внешние условия однородны и градиенты концентрации отсутствуют. Тогда диффузия примеси будет носить одномерный характер в направлении, перпендикулярном боковым сторонам. Такая постановка задачи приближенно описывает сегрегацию, например, в вытянутых зернах сильно текстурированного кристалла.

Интересуясь средними характеристиками процесса сегрегации и усредняя по размерам зерен потоки примеси, идущие на границы, будем рассматривать зерно со средним размером  $2l$  и границу между зернами шириной  $2d$  (рис. 1, а). Уравнение для концентрации  $c(x, t)$  примеси в объеме зерна имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

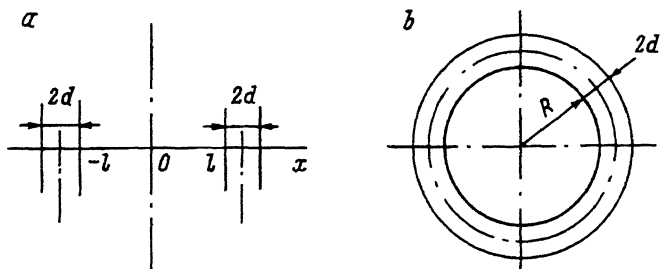


Рис. 1. Геометрия плоского (а) и сферического (б) зерна.

где  $D(T)$  — коэффициент объемной диффузии примеси. Начальное и граничное условия запишем соответственно в виде

$$\begin{aligned} c(x, 0) &= f(x), \\ c(\pm l, t) &= \lambda(t). \end{aligned} \quad (2)$$

Функция  $f(x)$  представляет собой начальный профиль концентрации, а для определения концентрации  $\lambda(t)$  на поверхности, разделяющей зерно и границу, воспользуемся, как и в [1,2], очевидным условием равенства потока примеси, пересекающего эту поверхность, изменению со временем количества примеси в границе (при этом разумно считать, что в силу малой толщины границы и большого коэффициента поверхностной диффузии примесь быстро распределяется в ней, так что какие-либо градиенты ее концентрации  $c^b(t)$  в границе отсутствуют). Отсюда следует

$$\mp D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\pm l} = d \frac{dc^b}{dt}. \quad (3)$$

В случае, когда примесь сегрегирует не в межзеренной границе, а в поверхностном слое или пленке на свободной границе зерна (например, в процессах гетерирования полупроводниковых приборов) под  $d$  в (3) следует понимать всю толщину пленки.

Концентрацию примеси в границе  $c^b$  можно выразить [1,2] через  $\lambda(t)$ , предположив, что на поверхности раздела имеет место локальное равновесие (условие Ленгмюра)

$$\frac{c^b(t)}{1 - c^b(t)} = \alpha \lambda(t). \quad (4)$$

Множитель  $\alpha$  представляет собой термодинамический фактор

$$\alpha = \exp(\Delta G/T) \quad (5)$$

и называется коэффициентом перераспределения, а величина  $\Delta G$  равна разности энергий растворения примеси в зерне и в границе. Различие энергий растворения на десятки доли электронвольта приводит к значениям  $\alpha$  в несколько порядков. Естественно считать, что в более дефектной границе примесь растворяется лучше, чем в зерне, и

$\alpha > 1$ . Знаменатель в левой части равенства (4) учитывает, что часть мест в границе уже занята примесью. Выражение (4) легко получить (см., например, [7]) из равенства химических потенциалов примеси в границе и в зерне с учетом того факта, что в одном узле не могут находиться два атома. Строго говоря, при этом правая часть (4) имеет вид  $\alpha\lambda(t)/(1-\lambda(t))$ . Считая однако, что концентрация примеси в зерне невелика ( $c \ll 1$ ), мы будем далее пользоваться (4). Кроме того, в I части статьи мы ограничимся случаем, когда концентрация примеси в границе также мала  $c^b \ll 1$ . При этом изотерма Ленгмюра переходит в изотерму Генри

$$c^b(t) = \alpha\lambda(t) = \alpha c(\pm l, t). \quad (6)$$

Случай, когда  $c^b$  не мала, будет изучен во II части статьи.

## 2. Сегрегация в плоском зерне

Решим уравнение (1) с условиями (2). Будем полагать при этом, что в начальный момент примесь в зерне распределена в среднем равномерно с концентрацией  $f(x) = c_0$  (где черта означает усреднение по малым начальным неоднородностям) и только на границе имеется скачок до значения  $\lambda(0)$ . Эти условия означают, что равновесная система зерно-граница в момент времени  $t = 0$  выведена из состояния равновесия, например, из-за резкого изменения температуры. Поэтому начальное и граничные условия имеют вид

$$\begin{aligned} c(x, 0) &= c_0, \\ c(\pm l, t) &= \lambda(t). \end{aligned} \quad (7)$$

Произведем в (1) и (7) замену переменной  $\tilde{c}(x, t) = c(x, t) - \lambda(t)$ . Теперь уравнение

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial x^2} - \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad (8)$$

имеет нулевое граничное условие

$$\begin{aligned} \tilde{c}(\pm l, t) &= 0, \\ \tilde{c}(x, 0) &= c_0 - \lambda(0), \quad |x| < l. \end{aligned} \quad (9)$$

Решение (8), (9) (как четную функцию  $x$ ), очевидно нужно искать в виде ряда по  $\cos k(x/l)$ . В результате получим

$$\begin{aligned} \tilde{c}(x, t) &= c(x, t) - \lambda(t) = \\ &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{k_n} e^{-\frac{D t}{l^2} k_n^2} \left( c_0 - \lambda(0) - \int_0^t \frac{d\lambda}{dt'} e^{-\frac{D t'}{l^2} k_n^2} dt' \right) \cos k_n(x/l), \end{aligned} \quad (10)$$

где  $k_n = \pi(n + 1/2)$ , а функцию  $\lambda(t)$  еще предстоит найти. Подставив (10) в (3), получим уравнение, связывающее  $c^b(t)$  и  $\lambda(t)$ ,

$$\frac{dl}{D} \frac{dc^b}{dt} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{D t}{l^2} k_n^2} \left( c_0 - \lambda(0) - \int_0^t \frac{d\lambda}{dt'} e^{-\frac{D t'}{l^2} k_n^2} dt' \right). \quad (11)$$

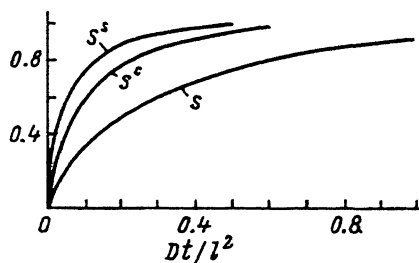


Рис. 2. Функции  $S(t)$ ,  $S^s(t)$  и  $S^c(t)$ .

Это уравнение следует дополнить еще одним соотношением между  $c^b(t)$  и  $\lambda(t)$ . В случае линейной связи (6) уравнение (11) решается точно (см. Приложение), что не удается сделать в нелинейном случае (4). Хотя в I части статьи мы ограничимся случаем, когда имеет место соотношение (6), покажем, как можно вместо интегро-дифференциального уравнения (11) получить приближенное алгебраическое уравнение, которое позволяет просто проанализировать сегрегацию не только в случае изотермы Генри (6), но и в случае изотермы Ленгмюра (4) (во II части статьи).

Для этого интегрируя (11) от нуля до  $t$  и изменяя порядок интегрирования в двойном интеграле, получим

$$\frac{d}{l} (c^b(t) - c^b(0)) = (c_0 - \lambda(0))S(t) - \int_0^t \frac{d\lambda}{dt'} S(t-t') dt', \quad (12)$$

где (рис. 2)

$$S(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{k_n^2} \left( 1 - e^{-\frac{D t}{l^2} k_n^2} \right). \quad (13)$$

Рассмотрим подынтегральную функцию в (12). Производная  $d\lambda/dt$  убывает от бесконечно больших значений<sup>1</sup> при  $t = 0$  до нуля при  $t \rightarrow \infty$ . Ядро  $S(t-t')$ , уменьшаясь с ростом  $t'$  от  $S(t) \leq 1$  до нуля, также максимально при  $t' = 0$  (рис. 3, а). Таким образом, основной вклад в интеграл в (12) вносит область малых  $t'$ , причем вклад этот при малых  $t$  тем весомей, чем меньше  $t$ . Поэтому можно заменить плавно меняющийся множитель  $S(t-t')$  в подынтегральном выражении его значением  $S(t)$  на нижнем пределе.

Такой шаг радикально упрощает уравнение (12), а совершаемая при этом систематическая ошибка — недооценка  $c^b$  или  $\lambda$  при малых  $t$  оказывается следующего порядка малости по  $\sqrt{Dt}/ad$  (причем, с коэффициентом меньшим единицы). В этом легко убедиться верификацией решения (20). Итак, получаем простое алгебраическое уравнение для

<sup>1</sup> Бесконечно большое значение  $d\lambda/dt$  обусловлено разрывностью начальных условий. Это значение окажется конечным, если рассмотреть кинетику перехода атома примеси через поверхность, разделяющую зерно и границу, и ввести соответствующий временной параметр. Мы не будем подробнее останавливаться на этом вопросе, считая, что переход примеси происходит достаточно быстро, и производная  $d\lambda/dt$  велика.

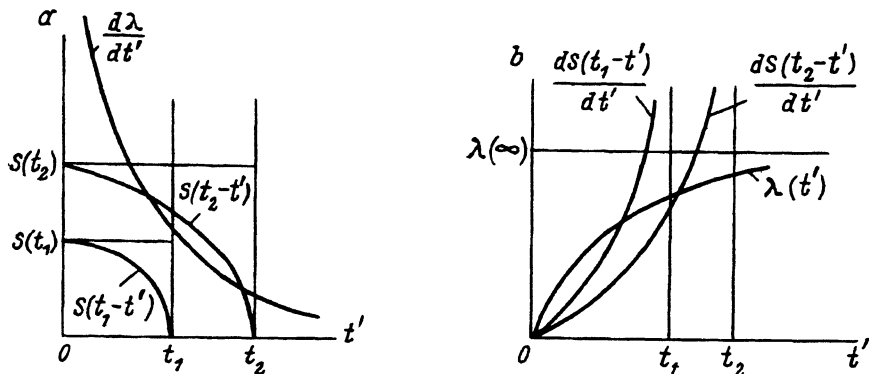


Рис. 3. Поведение подынтегральных функций в (12) (а) и в (15) (b).

концентрации  $c^b$  примеси в границе,

$$\frac{d}{l} (c^b(t) - c^b(0)) = (c_0 - \lambda(t))S(t). \quad (14)$$

Исследуем теперь уравнение (12) в области больших времен, для чего предварительно проинтегрируем по частям последнее слагаемое в (12). Получим вместо (12)

$$\frac{d}{l} (c^b(t) - c^b(0)) = c_0 S(t) + \int_0^t \lambda(t') \frac{\partial S(t-t')}{\partial t'} dt'. \quad (15)$$

Подынтегральная функция в (15) содержит два множителя, достигающих оба максимального значения на верхнем пределе, причем при  $t' \rightarrow t$   $\frac{\partial S(t-t')}{\partial t'} \rightarrow \infty$ , а  $\lambda(t)$  конечно (рис. 3, b). Основной вклад в интеграл вносит область больших  $t'$ , близких к  $t$ , поэтому, заменив плавно меняющуюся функцию  $\lambda(t')$  ее значением  $\lambda(t)$  в точке  $t$ , мы вновь совершим небольшую ошибку, но радикально упростим уравнение. При этом (15) переходит в то же алгебраическое уравнение (14). Подчеркнем, что (14) получено в общем виде для произвольной связи  $\lambda$  и  $c^b$ , какой бы сложной она ни была. В частности, для условия Генри (6) с помощью (14) получаем

$$c^b(t) = c^b(0) + (\alpha c_0 - c^b(0)) \frac{S(t)}{\beta + S(t)}, \quad (16)$$

где  $\beta \equiv \alpha d/l$ .

Проанализируем полученное приближенное решение. Заметим, прежде всего, что оно удовлетворяет начальному условию (7), так как  $S(0) = 0$ . Кроме того, оно удовлетворяет закону сохранения количества примеси при  $t \rightarrow \infty$ , когда  $dc^b/dt = 0$ . Действительно, так как [8]

$$S(t \rightarrow \infty) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{k_n^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{\pi^2(n + 1/2)^2} = 1, \quad (17)$$

$$d [c^b(\infty) - c^b(0)] = l [c_0 - c^b(\infty)/\alpha]. \quad (18)$$

Правая часть (18) пропорциональна количеству примеси, покинувшей зерно через единичную площадь границы, а левая, попавшему в границу. Асимптотику  $c^b(t)$  при малых  $t \rightarrow \infty$  можно получить, перейдя от суммирования в  $S(t)$  к интегрированию,

$$S(t) \simeq 2\sqrt{Dt/l^2t}.$$

В этом случае

$$c^b(t) = c^b(0) + [\alpha c_0 - c^b(0)] \frac{2\sqrt{Dt}}{\alpha d\sqrt{\pi} + 2\sqrt{Dt}} \quad (19)$$

и при  $t \ll \frac{\alpha^2 d^2}{D}$

$$c^b(t) = c^b(0) + [\alpha c_0 - c^b(0)] \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{Dt}}{\alpha d}. \quad (20)$$

Сравним зависимость (19)–(20) с известной формулой Мак Лина <sup>[1,2]</sup> для временной зависимости концентрации примеси в границе при сегрегации из полубесконечной среды ( $l \rightarrow \infty$ ). Эту формулу можно получить как решение общего уравнения (11), если в нем перейти к пределу  $l \rightarrow \infty$ . В этом случае сумму по  $n$  можно заменить интегралом, который легко вычисляется. В результате получим уравнение

$$\sqrt{\pi} \frac{\alpha d}{\sqrt{D}} \frac{dc^b}{dt} = \frac{\alpha c_0 - c^b(t)}{\sqrt{t}} - \int_0^t \frac{dc^b/dt'}{\sqrt{t-t'}} dt', \quad (21)$$

которое можно решить, если предварительно умножить его на  $(\tau - t)^{1/2}$  и проинтегрировать по  $t$  от 0 до  $\tau$ , используя (21) для исключения интегрального члена. Переобозначая затем  $\tau \rightarrow t$ , получим формулу Мак Лина <sup>[1]</sup>,

$$c^b(t) = \alpha c_0 - [\alpha c_0 - c^b(0)] \exp\left(\frac{Dt}{\alpha^2 d^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{\alpha d}\right). \quad (22)$$

При малых  $t \ll \frac{\alpha d}{\sqrt{D}}$  эта формула переходит в

$$c^b(t) = c^b(0) + (\alpha c_0 - c^b(0)) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{Dt}}{\alpha d}, \quad (23)$$

что совпадает с асимптотикой (20) решения (16). Такое совпадение следовало ожидать для диффузионных длин  $\sqrt{Dt} \ll l$ .

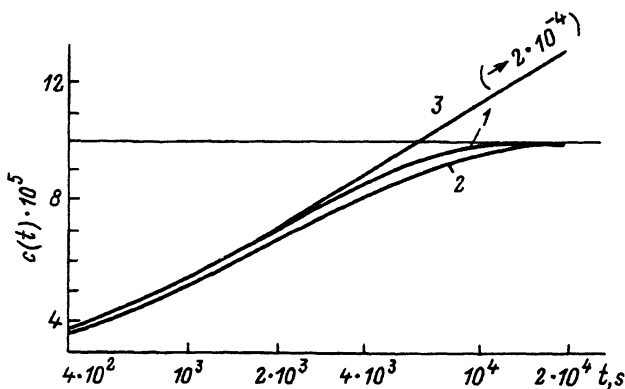


Рис. 4. Концентрация примеси в границе как функция времени.

1 — расчет по точной формуле (П2), 2 — расчет по приближенной формуле (16), 3 — расчет по формуле (22) для зерна неограниченных размеров. Параметры расчета приведены в тексте.

Таким образом, при малых  $t$  формула Мак Лина (22) и (19) совпадают. Чисто формально при  $t \rightarrow \infty$  (22) и (19) стремятся к одному и тому же пределу  $c^b(\infty) = \alpha c_0$  по одному и тому же закону  $c^b(t) = \alpha c_0 - a/\sqrt{t}$ , но с несколько различными  $a$ . Эти факты позволяют предположить (19) в качестве аппроксимационной формулы вместо (22) во всем интервале изменения аргумента  $t$ .

Рассмотрим теперь процесс сегрегации во времени. В отличие от подхода Мак Лина, у нас имеется важный дополнительный параметр  $\beta = \alpha d/l \neq 0$ , который представляет собой относительную емкость границы. При  $\beta \ll 1$  и малых временах  $Dt/l^2 \ll 1$  мы можем воспользоваться (19) и сделать вывод, что за время  $t \sim \alpha^2 d^2/D$  происходит существенное заполнение (или обеднение) границы примесью, а процесс выравнивания концентрации примеси в зерне требует времен порядка  $t \sim l^2/D$ . Разумеется, концентрация примеси в границе при этом тоже меняется.

Если относительная емкость границы велика, то характерное время заполнения границы определяется из уравнения  $\beta = S(t)$  (при  $\beta \lesssim 1$ ) или будет порядка  $t \sim l^2/D$  (при  $\beta > 1$ ). В любом случае всегда есть начальный период  $t \ll \frac{\min(l^2, \alpha^2 d^2)}{D}$ , когда справедливы формулы (22) или (23), полученные для случая  $\beta = 0$ .

На больших временах ( $t \gg l^2/D$ ) можно в  $S(t)$  оставить только старшее слагаемое с  $k_0 = \pi/2$ . Тогда

$$c^b(t) = \frac{\alpha c_0 + \beta c^b(0)}{1 + \beta} - \frac{\alpha c_0 - c^b(0)}{(1 + \beta)^2} \frac{2\beta}{k_0^2} e^{-k_0^2 \frac{Dt}{l^2}}. \quad (24)$$

Хотя эта формула неплохо описывает зависимость  $c^b(t)$ , ее следует рассматривать как аппроксимационную. Более корректно при  $t \gg l^2/D$  пользоваться выражением (П2) только с одним старшим слагаемым в сумме по  $y_n$ .

Для иллюстрации полученные зависимости представлены на рис. 4. При этом полагалось  $d = 10^{-9}$  м,  $L = 10^{-6}$  м,  $\lambda(0) = 0$ ,  $c_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ ,



$\alpha = 10^3$ ,  $T = 700^\circ\text{C}$ . В качестве  $D$  взят коэффициент диффузии  $P$  в CrNiMo-стали [6,9],  $D = D_0 \exp(Q/RT)$ , где  $D_0 = 7.12 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $Q = 258 \text{ kJ/mol}$ . Видно, что для выбранных значений параметров отличие аппроксимационной зависимости (16) от точной (П2) не превышает 10%. При меньших  $\alpha$  (и соответственно,  $\beta$ ) это отличие в некоторой промежуточной области аргументов оказывается больше — порядка 50% для  $\beta = 0.1$ .

### 3. Сегрегация в сферическом зерне

Для описания сегрегации в зернах изотропной формы разумно воспользоваться приближением сферического зерна. В этом случае уравнение диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (25)$$

следует дополнить следующими начальным и граничным условиями

$$\begin{aligned} c(r, 0) &= c_0, & r < R, \\ c(R, t) &= \lambda(t), & c(0, t) < \infty, \end{aligned} \quad (26)$$

где  $R$  — радиус зерна,  $c_0$  — по-прежнему средняя начальная концентрация примеси в зерне. Функция  $\lambda(t)$  — концентрация примеси у поверхности раздела границы и зерна — с помощью соотношений (4) или (6) связана с концентрацией примеси в границе  $c^b(t)$ , которая, в свою очередь, определяется с помощью соотношения, полностью аналогичного (3)

$$d \frac{dc^b}{dt} = -D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R}, \quad (27)$$

где  $d$  — полуширина границы, т. е. ширина шарового слоя, поглощающего атомы примеси (рис. 1, б). Как и в предыдущем разделе, переход к концентрации  $\tilde{c} = c - \lambda$  позволяет сформулировать задачу с нулевым граничным условием

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} = D \Delta \tilde{c} - \frac{d\lambda}{dt}, \quad (28)$$

$$\tilde{c}(r, 0) = c_0 - \lambda(0), \quad r < R,$$

$$\tilde{c}(R, t) = 0, \quad \tilde{c}(0, t) < \infty.$$

Поиск решения этого уравнения в сферически-симметричном случае, очевидно, нужно искать в виде ряда по  $(\sin(kr/R))/(r/R)$ , что дает

$$\tilde{c}(r, t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{k_n} e^{-k_n^2 \frac{D_1 t}{R^2}} \left( c_0 - \lambda(0) - \int_0^t \frac{d\lambda}{dt'} e^{-k_n^2 \frac{D_1 t'}{R^2}} dt' \right) \frac{\sin(k_n r/R)}{(r/R)}, \quad (29)$$

где  $k_n = \pi n$ . Подстановка (29) в (27) дает уравнение для  $c^b(t)$

$$\frac{dR}{D} \frac{dc^b}{dt} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-k_n^2 \frac{D_1 t}{R^2}} \left( c_0 - \lambda(0) - \int_0^t \frac{d\lambda}{dt'} e^{k_n^2 \frac{D_1 t'}{R^2}} dt' \right). \quad (30)$$

Интегрируя (30) по  $t$ , получаем

$$\frac{d}{R} (c^b(t) - c^b(0)) = (c_0 - \lambda(0)) S^s(t) - \int_0^t \frac{d\lambda}{dt'} S^s(t-t') dt', \quad (31)$$

где (рис. 2)

$$S^s(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{k_n^2} \left( 1 - e^{-\frac{D_1}{R^2} k_n^2 t} \right). \quad (32)$$

Прибегая к тем же аргументам, что в разделе 2, получим вместо (31) простое уравнение

$$\frac{d}{R} (c^b(t) - c^b(0)) = (c_0 - \lambda(0)) S^s(t), \quad (33)$$

которое в случае условия Генри (6) дает

$$c^b(t) = c^b(0) + (\alpha c_0 - c^b(0)) \frac{S^s(t)}{\beta' + S^s(t)}, \quad (34)$$

где  $\beta' = \alpha d/R$ . Это приближенное решение удовлетворяет начальному условию (26) и (6), так как  $S^s(0) = 0$ , и закону сохранения количества примеси при  $t \rightarrow \infty$ ,

$$3d (c^b(\infty) - c^b(0)) = R(c_0 - c^b(\infty)/\alpha), \quad (35)$$

так как [8]

$$S^s(t \rightarrow \infty) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{k_n^2} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\pi^2 n^2} = \frac{1}{3}. \quad (36)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть зерно цилиндрической формы, считая, что вдоль его оси условия однородны. Уравнение и граничные условия совпадают с (25) и (26), где, однако,  $R$  — радиус цилиндра, а лапласиан записывается в полярных координатах. Решение этого уравнения дает профиль концентрации в зерне

$$\tilde{c}(r, t) = 2 \sum_{k_n} \frac{1}{k_n} e^{-k_n^2 \frac{D_1}{R^2} t} \left( c_0 - \lambda(0) - \int_0^t \frac{d\lambda}{dt'} e^{k_n^2 \frac{D_1}{R^2} (t-t')} dt' \right) \frac{J_0(k_n \frac{r}{R})}{J_1(k_n)}, \quad (37)$$

где  $k_n$  — нули функции Бесселя нулевого порядка  $J_0(k_n) = 0$  и  $J_1(k)$  — функция Бесселя первого порядка. Используя (3), получим для  $c^b(t)$  уравнение, аналогичное (31), но в котором  $d$  означает полуширину границы, т. е. цилиндрического слоя, в котором сегрегирует примесь из зерна, и вместо  $S^s(t)$  стоит (рис. 2)

$$S^c(t) = \sum_{k_n} \frac{2}{k_n^2} \left( 1 - e^{-k_n^2 \frac{D_1}{R^2} t} \right), \quad (38)$$

где суммирование ведется по нулям функции  $J_0(k)$ .

Вновь используя аргументацию раздела 2, получаем приближенное уравнение для  $c^b(t)$

$$\frac{d}{R} [c^b(t) - c^b(0)] = [c_0 - \lambda(t)] S^c(t), \quad (39)$$

которое в случае изотермы Генри (6) приобретает вид

$$c^b(t) = c^b(0) + (\alpha c_0 - c^b(0)) \frac{S^c(t)}{\beta' + S^c(t)}. \quad (40)$$

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

$$2d [c^b(\infty) - c^b(0)] = R [c_0 - c^b(\infty)/\alpha] \quad (41)$$

должно выполняться соотношение (что подтверждается численной проверкой соответствующей точности)

$$S^c(t \rightarrow \infty) = \sum_{k_n} \frac{2}{k_n^2} = \frac{1}{2}, \quad (42)$$

где  $k_n$  — нули функции Бесселя нулевого порядка.

#### 4. Кинетика перерастворения примеси

Выражения (16), (34), (40) и (П2) для концентрации примеси в границе описывают не только процесс обеднения зерна примесью и выноса ее в границу, но и при определенных условиях обратный процесс перехода примеси из границы в зерно. Конкретный процесс определяется значением коэффициента перераспределения  $\alpha(T)$  при данной температуре  $T$ . Рассмотрим вначале переход примеси в границу.

Пусть в начальный момент  $t = 0$  граница полностью лишена примеси ( $c^b(t = 0) = 0$ ). Это означает, что  $\lambda_0 = \frac{c^b(0)}{\alpha(T)} = 0$ . Концентрационные профили для этого случая показаны схематически на рис. 5, *a*. Концентрация в зерне вблизи поверхности раздела изображена непрерывной функцией, так как ее разрывность устраняется за очень короткие времена  $\gtrsim a^2/D$ , где  $a$  — межатомное расстояние.

Для случая, когда граница заполнена до некоторого уровня  $c^b(0) \neq 0$  меньше равновесного, концентрационные профили в момент  $t = 0$  изображены на рис. 5, *b*. Системы с начальными состояниями, показанными на рис. 5, *a* и 5, *b*, будут эволюционировать к равновесному состоянию (рис. 5, *c*) с уменьшенной концентрацией  $c(\infty) < c_0$  в зерне и увеличенной в границе,  $c^b(\infty) = \alpha(t)c(\infty) > c^b(0)$ , где

$$c(\infty) = \lambda(\infty) = \frac{c_0 + \frac{\beta}{\alpha} c^b(0)}{1 + \beta}.$$

При изменении температуры  $T \rightarrow T'$  это равновесие нарушится, и в зависимости от соотношения между  $T$  и  $T'$  (и соответственно  $\alpha(T)$  и

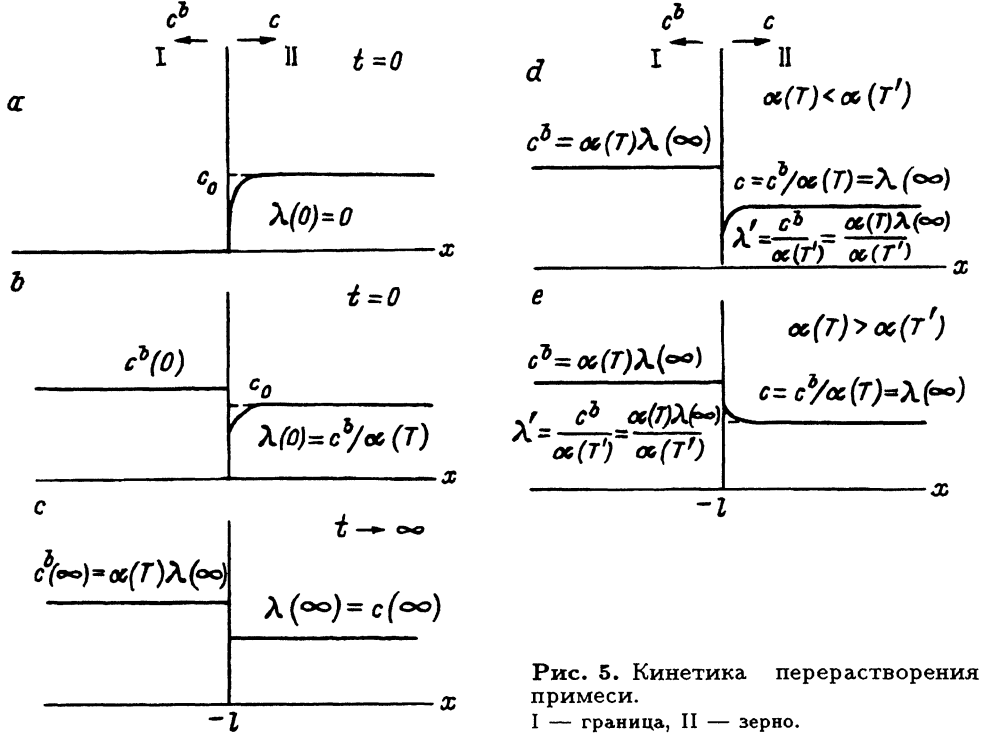


Рис. 5. Кинетика перераспределения примеси.  
I — граница, II — зерно.

$\alpha(T')$ ) мы получим ситуацию, изображенную на рис. 5, d ( $\alpha(T) < \alpha(T')$ ) или 5, e ( $\alpha(T) > \alpha(T')$ ). В первом случае в границу перейдет дополнительное количество примеси, а во втором случае часть примеси покинет границу и перераспределится в зерне. Новый равновесный (при  $T'$ ) уровень концентрации будет равен

$$c^{b'}(\infty) = \frac{\frac{\alpha(T')}{\alpha(T)} c^b(\infty) + \beta(T') c^{b'}(0)}{1 + \beta(T')} = \frac{1 + \beta(T)}{1 + \beta(T')} \frac{\alpha(T')}{\alpha(T)} c^b(\infty) = \frac{\alpha(T')}{\alpha(T)} \frac{\alpha(T) c_0 + \beta(T) c^b(0)}{1 + \beta(T')}. \quad (43)$$

При конечных размерах зерна, как видно из полученных выше формул, кинетика перераспределения примеси и результаты такого перераспределения существенно отличаются от случая, когда зерно аппроксимировалось полубесконечной средой [1,2]. Это очевидно хотя бы потому, что бесконечное зерно, являясь источником (или стоком) бесконечной мощности, по завершению диффузионных процессов, будет иметь все ту же концентрацию  $c_0$ . В случае конечного зерна концентрация примеси в зерне может существенно (в зависимости от значения  $\alpha(T)$ ) измениться, например, уменьшится при выносе примеси на межзеренную границу или в пленку на внешнюю поверхность зерна.

## 5. Обсуждение результатов

Для временной зависимости концентрации примеси  $c^b(t)$  в границе путем разумного упрощения точного интегро-дифференциального уравнения (12) удается получить простое аппроксимационное алгебраическое уравнение (14). Уравнение (14) справедливо при любых условиях, связывающих концентрацию примеси по обе стороны от поверхности, разделяющей зерно и границу (изотермы Ленгмюра, Генри и т. п.). Анализ решений этого уравнения в простом случае изотермы Генри (6) и их сравнение с решениями (П2) точного уравнения свидетельствуют, что в наиболее интересном случае, когда емкость границы сравнима с емкостью зерна, отличие приближенного решения от точного не превышает 10%.

При этом учет конечности объема, из которого диффундирует смесь, приводит к результатам, которые существенно отличаются от результатов, полученных для сегрегации на поверхность из полубесконечной среды. К этим отличиям относится прежде всего экспоненциальная зависимость концентрации примеси в границе от времени на достаточно больших временах. Напомним, что для бесконечно большого зерна  $l^{[1,2]}$  имела место временная зависимость вида  $[ac_0 - c^b(t)] \sim \frac{\alpha d}{\sqrt{Dt}}$ . Экспоненциальная зависимость (24) позволяет говорить о характерных диффузионных временах установления равновесия в системе зерно-граница (порядка  $l^2/D$ ) и соответствующих диффузионных длинах (порядка  $l$ ). В  $l^{[1,2]}$  единственным параметром длины была эффективная ширина границы  $\alpha d$ , а времени —  $\alpha^2 d^2/D$ .

Из точной формулы (П2) (или же из уравнения (11)) при больших размерах зерна  $l \gg \sqrt{Dt}$ ,  $\alpha d$  (или, что то же, при малых временах  $t \ll l^2/D$ ) ( $l \gg \alpha d$ ) естественно следует формула Мак Лина (22) [1]. Таким образом, если  $\beta \equiv \frac{\alpha d}{l} \ll 1$ , всегда существует начальный интервал времени  $t \sim \alpha^2 d^2/D$ , когда справедлива эта формула. На больших временах  $t > \alpha^2 d^2/D$  и в случае  $\beta \gtrsim 1$  следует пользоваться выражениями (16), (34), (40) или (П2).

Полученные формулы позволяют описать процесс сегрегации при резком изменении температуры, т. е. когда  $\Delta t_{\text{segr}} \gg \Delta t_T$ , где  $\Delta t_{\text{segr}}$  — характерные времена достижения равновесного состояния, а  $\Delta t_T$  — изменения температуры. Заметим в этой связи, что формула Мак Лина (22) в принципе не может быть применима для этой цели на больших временах, так как она не учитывает обеднение зерна примесью и дает завышенные значения концентрации примеси в границе. Противоположный случай  $\Delta t_{\text{segr}} \ll \Delta t_T$  является, по существу, изотермической сегрегацией, а промежуточный ( $\Delta t_{\text{segr}} \sim \Delta t_T$ ) требует дополнительных исследований с учетом конкретной зависимости  $T(t)$ .

Благодаря экспоненциальной временной зависимости концентрации  $c^b(t)$  можно с большей точностью, чем при степенной зависимости, определить из экспериментальных данных такие параметры процесса сегрегации как коэффициент перераспределения и объемный коэффициент диффузии.

Приведенные результаты получены для случая слабого раствора примеси как в зерне, так и в границе (изотерма Генри (6)). Однако

изложенный подход позволяет изучать нелинейный случай концентрированного раствора примеси в границе (изотерма Ленгмюра (4)), что и будет сделано во второй части работы.

Качественно процесс сегрегации не зависит от формы зерна и происходит подобным образом в зернах плоской, сферической и цилиндрической формы.

Отметим в заключение, что сегрегация примеси в границе зерна может представлять собой этап, предвещающий или сопутствующий выпадению новой фазы по границам зерен.

Авторы благодарят Л.В.Танатарова и А.С.Абызова за полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной поддержке Международного научного фонда в рамках проекта ISF-U2Y000.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Точное решение уравнения (8) с использованием условия Генри (6) можно получить, например, с помощью преобразования Лапласа (с применением соотношения [8]  $\sum_{n=0}^{\infty} (\pi^2(n+1/2)^2 + s)^{-1} = \text{th}\sqrt{s}/2\sqrt{s}$ )

$$c(x, t) = \frac{c_0 + \frac{\beta}{2}c^b(0)}{1 + \beta} - 2\beta \left( c_0 - \frac{c^b(0)}{\alpha} \right) \sum_{y=y_n} \frac{e^{-y^2 \frac{Dt}{l^2}} \cos(yx/l)}{1 + \beta + \beta^2 y^2} \frac{\cos(yx/l)}{\cos y}, \quad (\text{П1})$$

где  $y_n \neq 0$  корни уравнения  $\text{tg } y + \beta y = 0$ . Концентрация примеси в границе равна

$$c^b(t) = \frac{\alpha c_0 + \beta c^b(0)}{1 + \beta} - 2\beta (\alpha c_0 - c^b(0)) \sum_{y=y_n} \frac{e^{-y^2 \frac{Dt}{l^2}}}{1 + \beta + \beta^2 y^2}. \quad (\text{П2})$$

Для параметров, указанных в разделе 2, график этой функции приведен на рис. 4.

Для достаточно больших времен ( $e^{-y_1^2 \frac{Dt}{l^2}} \gg e^{-y_2^2 \frac{Dt}{l^2}}$ ) в сумме по  $y_n$  можно ограничиться старшим слагаемым. В этом случае для  $\beta \ll 1$  имеем

$$c^b(t) = \frac{\alpha c_0 + \beta c^b(0)}{1 + \beta} - 2\beta \frac{\alpha c_0 - c^b(0)}{1 + \beta} \exp \left( -\pi^2 (1 - 2\beta) \frac{Dt}{l^2} \right). \quad (\text{П3})$$

Если же  $\beta \gg 1$ , то получим

$$c^b(t) = \frac{\alpha c_0 + \beta c^b(0)}{1 + \beta} - \frac{\alpha c_0 - c^b(0)}{3/2 + \pi^2 \beta / 8} \exp \left( -2 \left( \frac{\pi^2}{8} + \frac{1}{\beta} \right) \frac{Dt}{l^2} \right). \quad (\text{П4})$$

Для сферического зерна получаются аналогичные формулы.

## Список литературы

- [1] Мак Лин Д. Границы зерен в металлах / Пер с англ. М. (1960). Гл. V. 322 с.
- [2] Rowlands G., Woodruff D.P. *Phil. Mag.* **A40**, 4, Pt. 1, 459 (1979).
- [3] Tyson W.R. *Acta Metall.* **26**, 9, 1471 (1978).
- [4] Militzer M., Wieting J. *Acta Met.* **34**, 7, 1229 (1986).
- [5] Militzer M., Wieting J. *Acta Met.* **37**, 10, 2585 (1989).
- [6] Николаева Л.В., Николаев Ю.А., Шур Д.М., Чернобаева А.А. *ФММ* **76**, 5, 163 (1993).
- [7] Грузин П.Л., Мураль В.В. *ФММ* **17**, 3 384 (1964).
- [8] Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах.* М. (1986). 224 с.
- [9] Градштейн И.С., Рыжик И.М. *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений.* М. (1962). 1100 с.