

01;05

О механизме самодиффузии в границах зерен с неупорядоченной атомной структурой

© В.Н. Перевезенцев

Нижегородский филиал Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН,
603024 Нижний Новгород, Россия
e-mail: pevn@uic.nnov.ru

(Поступило в Редакцию 13 марта 2001 г.)

Проанализировано изменение свободной энергии границы зерна при попадании в нее вакансий из объема зерен и их последующей делокализации в неупорядоченной атомной структуре границы. Показано, что минимум свободной энергии границы достигается при некотором избыточном объеме атомов $\Delta v_b = \Delta v_b^*$, величина которого зависит от энергии образования вакансий в кристаллической решетке и энергии границы. В качестве элементарного акта зернограничной самодиффузии рассматривается образование метастабильной локализованной зернограничной вакансии в результате термической флуктуации плотности в группе из $n_0 = \Omega_v / \Delta v_b$ атомов (Ω_v — объем вакансии) и перескока в нее соседнего атома. Получены выражения для энергии активации и коэффициента диффузии в равновесной ($\Delta v_b = \Delta v_b^*$) и неравновесной ($\Delta v_b > \Delta v_b^*$) границ зерен.

Введение

Несмотря на большое число работ, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию диффузии по неупорядоченным границам зерен (т.е. по обычным границам зерен с разориентировкой, далекой от специальных углов [1]), общепринятые представления о механизмах самодиффузии в этих границах отсутствуют [2,3]. В последние годы интерес к этой проблеме резко возрос в связи с обнаружением аномально высоких коэффициентов диффузии по границам зерен в субмикрорешетчатых материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации [4]. Как показано в [5,6], коэффициенты само- и гетеродиффузии в материалах с субмикрорешетчатой структурой могут быть на порядок и более выше по сравнению с крупнокристаллическим состоянием. Предполагается, что наблюдаемые аномалии диффузионных свойств границ зерен в таких материалах являются следствием неравновесности структуры границ зерен [4].

В настоящей работе предлагается единый подход к описанию диффузии в равновесных и неравновесных границах зерен с разупорядоченной структурой.

Описание модели

Рассмотрим границу зерна как тонкий (толщиной $\delta_0 \sim (2-3)a_b$, где a_b — межатомное расстояние) слой материала с аморфной структурой, заключенный между двумя взаимно разориентированными кристаллитами. Из общих соображений достаточно очевидно, что при неизменном числе атомов удельная свободная энергия границы зерна зависит от объема, занимаемого этими атомами, и существует некоторый объем границы, отвечающий минимуму ее энергии. Исходя из сказанного и считая, что в первом приближении энергия и объем

границы равномерно распределены между ее атомами, свободную энергию зернограничного атома F_b как функцию от занимаемого им объема v_b можно представить в виде разложения по степеням $(v_b - v_b^0)$, где v_b^0 — объем атома в границе с минимальной энергией. С точностью до члена второго порядка, учитывая то обстоятельство, что линейный член разложения отсутствует, можно записать

$$F_b = F_b^0 + \frac{1}{2} k' (v_b - v_b^0)^2, \quad (1)$$

где коэффициент k' связан с коэффициентом сжатия материала $1/K_b = -(1/v_b)(\partial v_b / \partial p)$ соотношением $k' = K_b / v_b^0$, второе слагаемое в правой части (1) описывает упругую энергию атома границы.

Рассмотрим изменение энергии границы при попадании в нее вакансий из объема зерна. Перескок решеточной вакансии в границу приводит к тому, что в границе зерна исчезает один из атомов и создается зернограничная вакансия. В отсутствие релаксационной перестройки атомной структуры такая (нерелаксированная) вакансия имеет энергию $F_{vf}^b = F_{vf}^{cr} - F_b^0$, где F_{vf}^{cr} — свободная энергия образования решеточной вакансии. Однако, как показывают результаты машинного моделирования обычных границ [7–9], вакансия в неупорядоченной атомной структуре неустойчива и делокализуется, т.е. "размазывается" в результате релаксационных смещений атомов в области размером порядка десятков и сотен межатомных расстояний. В рамках рассматриваемой модели делокализация вакансий приводит к увеличению избыточного объема и, согласно (1), повышению упругой энергии атомов границы. В случае достаточно большой плотности внесенных из объема вакансий C_b области упругих искажений, возникающих в процессе делокализации вакансий, перекрываются и можно предположить, что по завершении этого процесса упругая энергия будет распределена между атомами границы равномерно и

определяется только величиной отклонения объема атомов v_b от исходного значения $\Delta v_b = (v_b - v_b^0) = C_b v_b v_b^0$. Соответствующее изменение упругой энергии границы ΔE_e^b (на единицу ее площади) можно записать в виде

$$\Delta E_e^b = \frac{K_b}{2v_b^0} \left(\frac{\delta_0}{v_b^0} - C_b \delta_0 \right) (C_b v_b v_b^0)^2. \quad (2)$$

Без учета вклада конфигурационной колебательной энтропии полное изменение свободной энергии границы ΔF в результате релаксации атомной структуры границы и делокализации вакансий (при $C_b v_b^0 \ll 1$) можно записать в виде

$$\Delta F = -C_b \delta_0 (F_{vf}^{cr} - F_b^0) + \frac{1}{2} \delta_0 K_b C_b^2 v_b^2. \quad (3)$$

Из выражения $\partial(\Delta F)/\partial(C_b v_b) = 0$ можно найти "равновесный" избыточный объем атомов $\Delta v_b^* = C_b^* v_b v_b^0$, отвечающий минимуму энергии границы,

$$\Delta v_b^* = \frac{(F_{vf}^{cr} - F_v^0) v_b^0}{K_b v_b}. \quad (4)$$

При $\Delta v_b < \Delta v_b^*$ энергетически выгодно поглощение решеточной вакансии границей зерна (сток вакансий на границу), а при $\Delta v_b > \Delta v_b^*$ — испускание вакансии границей в объем зерна (механизм образования вакансий рассмотрен ниже). Границу зерна, избыточный объем атомов которой равен Δv_b^* , будем далее называть равновесной границей.

Рассмотрим теперь механизм зернограничной самодиффузии. Пусть атомы границы имеют некоторый избыточный объем Δv_b . В результате термических флуктуаций может происходить локальное увеличение плотности материала зернограничной фазы. Легко видеть, что если такая флуктуация охватывает группу из n_0 атомов, где $n_0 = \Omega_v / \Delta v_b$, и приводит к уменьшению атомного объема v_b до величины v_b^0 , то в результате в структуре границы появится "нерелаксированная" вакансия объема Ω_v (далее примем $\Omega_v = v_b^0$). При этом происходит высвобождение упругой энергии участвующих в этой флуктуации атомов и увеличение свободной энергии на величину энергии нерелаксированной вакансии $(F_{vf}^{cr} - F_b^0)$. Следовательно, энергию активации образования зернограничной вакансии по указанному механизму можно представить в виде

$$F_{vf}^b = F_{vf}^{cr} - F_b^0 - n_0 \frac{K_b}{2v_b^0} (v_b - v_b^0)^2 = (F_{vf}^{cr} - F_b^0) - \frac{K_b \Delta v_b}{2}. \quad (5)$$

Выражение для свободной энергии активации зернограничной диффузии получим путем добавления к (5) величины энергии активации перескока зернограничного атома (F_{vm}^b) в образовавшуюся вакансию

$$F_d^b = F_{vf}^b + F_{vm}^b = (F_{vf}^{cr} - F_b^0 + F_{vm}^b) - \frac{K_b \Delta v_b}{2}. \quad (6)$$

Коэффициент диффузии в равновесной и неравновесной границах зерен

Рассчитаем коэффициент диффузии в равновесной границе зерна. Поскольку в этом случае величина избыточного объема атома Δv_b определяется выражением (4), то из (4) и (6) получим (при $v_b/v_b^0 \cong 1$)

$$F_d^b = \frac{F_{vf}^{cr} - F_b^0 + 2F_{vm}^b}{2}. \quad (7)$$

Следовательно, выражение для коэффициента зернограничной диффузии в равновесной границе можно записать в виде

$$D_b = D_{b_0} \exp\left(-\frac{H_{vf}^{cr} - H_b^0 + 2H_{mv}^b}{2kT}\right), \quad (8)$$

где

$$D_{b_0} = \frac{1}{z_b} a_b^2 \nu_b \exp\left(\frac{S_{vf}^{cr} - S_b^0 + 2S_{mv}^b}{k}\right). \quad (9)$$

Здесь z_b — координационное число; ν_b — частота колебаний атомов в границе; k — постоянная Больцмана; H_{vf}^{cr} , H_b^0 , H_{mv}^b — энтальпии; S_{vf}^{cr} , S_b^0 , S_{mv}^b — энтропии в соответствующих выражениях для свободной энергии ($F = H - TS$). Как видно из (8), энергия активации зернограничной диффузии $Q_b = (H_{vf}^{cr} - H_b^0 + 2H_{mv}^b)/2$ связана с H_{vf}^{cr} — энтальпией образования решеточной вакансии. Выражая величину H_{vf}^{cr} через энергию активации объемной диффузии Q_v , $H_{vf}^{cr} = Q_v - H_{vm}^{cr}$, где H_{vm}^{cr} — энтальпия энергии активации миграции вакансии в кристаллической решетке, связь между коэффициентами диффузии Q_b и Q_v можно представить в виде

$$Q_b = \frac{Q_v + (2H_{vm}^b - H_{vm}^{cr}) - H_b^0}{2}. \quad (10)$$

Оценим величины, входящие в это выражение. Используем для этой цели характерные значения параметров: $Q_v = 18kT_m$ (T_m — температура плавления) [2], $H_b^0 = \gamma_b^0 v_b^0 / \delta_0 \cong 1.3kT_m$ (γ_b^0 — удельная поверхностная энтальпия границы), $\gamma_b^0 a_b^2 \cong 4kT_m$ [10], $\delta_0 \cong 3a_b$, $H_{vm}^{cr} \cong (0.45-0.5)Q_v = (8.1-9)kT_m$ [11]. Поскольку данные для величины H_{vm}^b в литературе отсутствуют, то для оценки воспользуемся предположением о том, что ее вклад в энергию активации зернограничной диффузии (по аналогии с объемной диффузией) составляет 0.45–0.5, т.е. $H_{vm}^b \cong (0.45-0.5)Q_b \cong (4-4.5)kT_m$. Подставляя эти значения в (10), получим $Q_b = (9.1-10.5)kT_m$. Таким образом, выражение (10) хорошо согласуется с известным эмпирическим соотношением $Q_b \approx Q_v/2$.

Оценить величину предэкспоненциального множителя D_{b_0} представляется еще более затруднительным, поскольку в литературе отсутствуют надежные данные о входящих в (9) величинах. Воспользовавшись для грубой оценки типичными значениями величин $S_{vf}^{cr} \cong 2k$ [12], $S_b^0 \cong (\tilde{S}_b^0 a_b^2) / \delta_0 \cong 0.66k$ ($\tilde{S}_b^0 a_b^2 = 2k$ — энтропия единицы

площади поверхности границы [10]), $S_{mv}^b \cong 0.5S_{mv}^{cr} \cong 1k$, $Z_b \cong 6$, $a_b \cong 3 \cdot 10^{-8}$ см, $v_b \sim 10^{13}$ 1/с, получим $D_{b_0} = 1.7 \cdot 10^{-2}$ см²/с, что по порядку величины соответствует экспериментальным значениям D_{b_0} [2].

Энергию активации диффузии в неравновесных границах (назовем так границы зерен, в которых атомы имеют избыточный объем $\Delta v_b > \Delta v_b^*$) получим, подставляя в выражение (6) величину $\Delta v_b = \Delta v_b^* + \Delta \tilde{v}_b$, где $\Delta \tilde{v}_b$ — неравновесный избыточный объем атома. Соответствующее выражение для коэффициента диффузии D'_b в неравновесной границе можно записать в виде

$$D'_b = D_b \exp\left(\frac{K_b \Delta \tilde{v}_b}{2kT}\right), \quad (11)$$

где D_b — коэффициент диффузии в равновесной границе.

Таким образом, при $\Delta \tilde{v}_b > 0$ возможен эффект увеличения коэффициента диффузии по сравнению с его значением в равновесной границе. В частности, при $T = T_m/2$, $K_b = 2G(1 - \nu)/3(1 - 2\nu)$ (G — зерно-границный модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона), $Ga_b^3 \cong 50kT_m$, $\nu \cong 1/3$, увеличение коэффициента диффузии D'_b на порядок (по сравнению с равновесной границей) достигается при $\Delta \tilde{v}_b \cong 2 \cdot 10^{-2}v_s$. Отметим, что величина $\Delta \tilde{v}_b$ зависит от плотности неравновесных дефектов (вакансий, дислокаций и т.д.), попавших в границу либо в процессе деформирования, либо при развитии процессов возврата в материале, претерпевшем пластическую деформацию. Влияние неравновесных дефектов на диффузионные свойства границ зерен будет рассмотрено в последующих публикациях.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16546) и US Civilian Research and Development Foundation (grant N RE2-2230).

Автор выражает благодарность Л.Н. Перевезенцевой за помощь в подготовке данной работы.

Список литературы

- [1] Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980. 156 с.
- [2] Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991. 448 с.
- [3] Naundorf V., Macht M.P., Bakai A.S. et al. // J. Non-cryst. Solids. 1999. Vol. 250–252. P. 679–683.
- [4] Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
- [5] Valiev R.Z., Razumovskii T.M., Sergeev V.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1993. Vol. 139. P. 321–328.
- [6] Wurschum R., Kubler A., Gruss S. et al. // Ann. Chim. Fr. 1996. Vol. 21. P. 471–476.
- [7] Gleiter H. // Mater. Sci. Eng. 1982. Vol. 52. P. 91–131.
- [8] Ballufi R.W., Kwak T., Bristowe P.D. et al. // Scr. Metall. 1981. Vol. 15. P. 951–956.
- [9] Бекман А.В. Автореф. канд. дис. Барнаул, 2000.

- [10] Prowan J.W., Vamiro O.A. // Acta Metall. 1977. Vol. 25. N 3. P. 309–319.
- [11] Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.
- [12] Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана, П. Хаазена. Т. 3. М.: Металлургия, 1987. 663 с.