

## Модели нестационарной диффузии по неравновесным границам зерен в наноструктурных материалах

© В.В. Красильников,<sup>1</sup> С.Е. Савотченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015 Белгород, Россия

<sup>2</sup> Белгородский институт развития образования, 308007 Белгород, Россия

e-mail: savotchenko@hotmail.ru, kras@bsu.edu.ru

(Поступило в Редакцию 5 марта 2014 г.)

Предложены модели зернограничной диффузии с нестационарным коэффициентом диффузии, обусловленной неравновесностью границ зерен. Показано, что увеличение избыточной энергии неравновесных границ приводит к увеличению количества диффузанта, проникающего в образец. Получено обобщение решения Фишера для концентрации диффузанта в объеме зерна, рассчитана зависимость средней концентрации диффузанта с учетом неравновесных коэффициентов диффузии.

### Введение

На основе экспериментальных исследований было установлено, что диффузия атомов по дислокациям происходит значительно быстрее, чем по свободному от дислокаций объему кристалла. Изучение особенностей диффузии по малоугловым границам зерен, представляющим собой стенки из отдельных дислокаций, также свидетельствует об ускоренной диффузии по дислокациям [1].

Результаты ряда исследований показали, что коэффициент зернограничной диффузии в наноструктурных материалах в первую очередь определяется структурой границ зерен, а не только средним размером зерен [2]. В [3] указано, что реальный диффузионный эксперимент с нанокристаллами происходит при зависящем от времени коэффициенте диффузии, что сказывается на его экспериментально измеряемом значении. Наличие зависимости коэффициента диффузии от времени объясняется тем, что границы зерен находятся в неравновесном состоянии в образцах, приготовленных незадолго до проведения экспериментов. В [4] показано, что неравновесность границ зерен обуславливает зависимость коэффициента зернограничной диффузии от избыточного объема границы, меняющегося в процессе массопереноса.

Как известно [1], в реальных материалах границы зерен могут перемещаться во время диффузии, как, например в ходе рекристаллизации, прерывистого выделения и т.д. Влияние миграции границ зерен при постоянном коэффициенте диффузии на распределение концентрации диффузанта было проанализировано во многих работах [5] при диффузии из постоянного источника. Ясно, что мигрирующие границы в нанокристаллах могут быть нестационарными, что влечет за собой необходимость учета зависимости коэффициента диффузии от времени при построении моделей зернограничной диффузии.

Целью настоящей работы является выявление на основе математических моделей общих закономерностей диффузионных процессов, обусловленных нестационарным коэффициентом диффузии и неравновесностью границ зерен. Приведены три модели такого типа:

1) обобщение модели Вуттига-Бирнбаума для случая диффузии по дислокационным трубкам, когда их неравновесность учитывается посредством зависимости коэффициента диффузии внутри дислокационной трубки от времени вследствие релаксации избыточной энергии дислокационной трубки [6,7];

2) модель зернограничной диффузии из постоянного источника по неравновесным мигрирующим границам зерен, неравновесность которых характеризуется величиной избыточной энергии, до которой происходит релаксация [8];

3) обобщение модели Фишера, описывающее зернограничную диффузию в случае неравновесных границ зерен, неравновесность которых учитывается посредством зависимости коэффициентов диффузии от времени, существенной при изучении диффузии в нанокристаллах.

### 1. Модель нестационарной диффузии по неравновесным стационарным дислокационным трубкам

К настоящему моменту известно несколько моделей диффузии по изолированным дислокационным трубкам: модели Смолуховского [9], Ле-Клера и Рабиновича [10], Вуттига и Бирнбаума [11]. В них предполагается, что дислокация представляет собой цилиндрическую трубку радиуса  $r_d$ . Дислокационные трубки проходят через кристалл перпендикулярно его поверхности, на которую нанесен диффузанта. Считается, что внутри дислокационной трубки справедлив закон Фика для однородной среды. В дислокационной трубке коэффициент диффузии  $D_d$  в

силу ускоренной в ней диффузии предполагается много больше, чем в объеме кристалла  $D$ .

В работе [9] использовались приближения, аналогичные модели Фишера для диффузии в изолированной границе [12]. Было показано, что логарифм средней концентрации диффузанта в тонком сечении, перпендикулярном дислокационным трубкам, пропорционален расстоянию от поверхности кристалла, на которую нанесен слой диффузанта. В [10] была предложена модель диффузии по изолированным дислокационным трубкам без дополнительных приближений.

Во многих экспериментах используется метод накопления, при котором измеряется количество диффузанта, проникшего сквозь образец на его тыльную поверхность, спустя различные промежутки времени. Специально для такого метода в [11] была предложена модель диффузии, пригодная для использования интерпретации результатов измерений методом накопления.

В рассмотренных моделях считалось, что дислокационные трубки и стенки являются стационарными и покоящимися. В настоящей работе предлагается обобщение модели Вуттига–Бирнбаума для случая диффузии по нестационарным дислокационным трубкам. Неравновесность дислокационных трубок может иметь большое значение при измерении коэффициентов диффузии по дислокациям в недавно приготовленных образцах. В этом случае релаксация границ дислокационных трубок еще не произошла до конца, что может повлиять на измеряемые значения эффективного коэффициента диффузии.

В настоящей работе модели неравновесности дислокационных трубок будут учитываться посредством зависимости коэффициента диффузии в дислокационной трубке  $D_d$  от времени  $t$ . Если дислокационные трубки являются неравновесными, то по аналогии с неравновесными границами зерен [13] можно ввести их избыточную энергию (на один атом), и для оценки ее релаксации использовать выражение

$$\Delta E(t) = \Delta E_0 \exp(-t/t_0), \quad (1)$$

где  $\Delta E_0$  — значение избыточной энергии границ дислокационных трубок, до которого происходит релаксация,  $t_0$  — характерное время их релаксации. Зависимость от времени неравновесного коэффициента диффузии по дислокациям в этом случае имеет вид

$$D_d(t) = D_{de} \exp(\Delta E(t)/k_B T), \quad (2)$$

где  $D_{de}$  — коэффициент диффузии по равновесным дислокационным трубкам,  $T$  — температура отжига,  $k_B$  — константа Больцмана.

Следуя [11], будем считать, что концентрация внутри трубки  $c_d$  не зависит от расстояния  $r$  от оси симметрии дислокационной трубки радиуса  $r_d$ . Направим ось  $Oz$  перпендикулярно поверхности кристалла в его глубину, и пусть в плоскости  $z = 0$  расположена поверхность, на которую нанесен слой диффузанта, а плоскость  $z = h$

является тыльной стороной образца толщины  $h$ . Предполагается, что дислокационная трубка проходит через весь образец.

Радиальный градиент концентрации диффузанта в зерне считается не зависящим от времени. Как было показано в [11], концентрация диффузанта в зерне  $c_g$  при этом условии определяется выражением

$$c_g = c_d \ln(r/r_m) / \ln(r_d/r_m), \quad r > r_d, \quad (3)$$

где  $r_m$  — половина расстояния между дислокациями. Уравнение, описывающее распределение концентрации диффузанта в дислокационной трубке при  $r < r_d$ , при сделанных предположениях записывается в виде

$$\frac{\partial c_d}{\partial t} = D_d(t) \frac{\partial^2 c_d}{\partial z^2} + \frac{2D}{r_d} \frac{\partial c_g}{\partial r} \Big|_{r=r_d}. \quad (4)$$

Подстановка (3) в (4) приводит к уравнению

$$\frac{\partial c_d}{\partial t} = D_d(t) \frac{\partial^2 c_d}{\partial z^2} - q^2 c_d, \quad r < r_d, \quad (5)$$

где  $q^2 = 2D/r_d^2 \ln(r_m/r_d)$ . При условии  $D_d \gg D$  недооценка отвода диффузанта из дислокационной трубки в объем в уравнении (5) при малых временах оказывается несущественной [5,11].

Если считать, что в начальный момент времени образец не содержал диффузанта, то следует использовать начальное условие

$$c_d(z, 0) = c_0 \delta(z), \quad (6)$$

где  $\delta(z)$  — дельта-функция Дирака (правосторонняя),  $c_0$  — постоянная концентрация диффузанта, поддерживаемая на поверхности образца.

Так как рассматривается диффузия из постоянного источника, то на входе дислокационной трубки используется граничное условие

$$c_d(0, t) = c_0. \quad (7)$$

На выходе дислокационной трубки считается, что диффузанта не накапливается, а распределяется по поверхности образца. Это означает, что следует использовать модель „открытой трубки“, в которой на тыльной стороне трубки задается граничное условие

$$c_d(h, t) = 0. \quad (8)$$

Использование условия (8) предполагает, что тыльная поверхность образца представляет собой сток бесконечной мощности, такой, что концентрация диффузанта на выходе дислокационной трубки всегда равна нулю.

Решение начально-краевой задачи (5)–(8) можно получить в виде разложения в обобщенный ряд Фурье

$$c_d(z, t) = c_0 \left\{ 1 - \frac{z}{h} - \frac{2}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} F_k(t) \sin\left(\frac{\pi k z}{h}\right) \right\}, \quad (9)$$

где

$$F_k(t) = (1/k) \exp\{-q^2 t - (\pi k/h)^2 I(t)\} \times \left\{ 1 + q^2 \int_0^t \exp\{q^2 \tau + (\pi k/h)^2 I(\tau)\} d\tau \right\},$$

$$I(t) = \int_0^t D(s) ds.$$

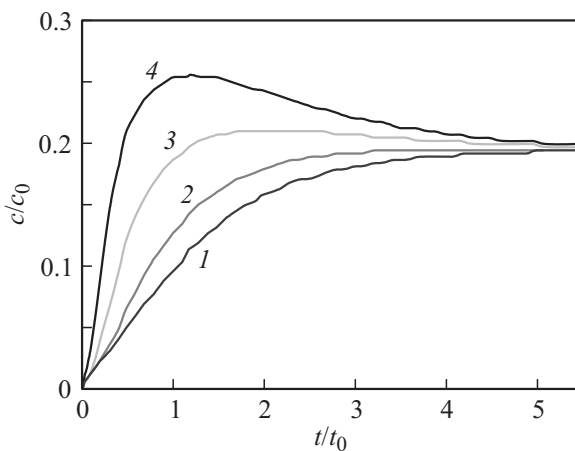
Выражение (9) описывает распределение концентрации диффузанта внутри дислокационной трубки. Если учесть (1) и (2) для неравновесных дислокационных трубок, то можно получить

$$I(t) = D_e t_0 \int_0^{t/t_0} \exp\left(\frac{\Delta E_0}{k_B T} e^{-z}\right) dz = D_e t_0 \left\{ \text{Ei}\left(\frac{\Delta E_0}{k_B T}\right) - \text{Ei}\left(\frac{\Delta E_0}{k_B T} e^{-t/t_0}\right) \right\}, \quad (10)$$

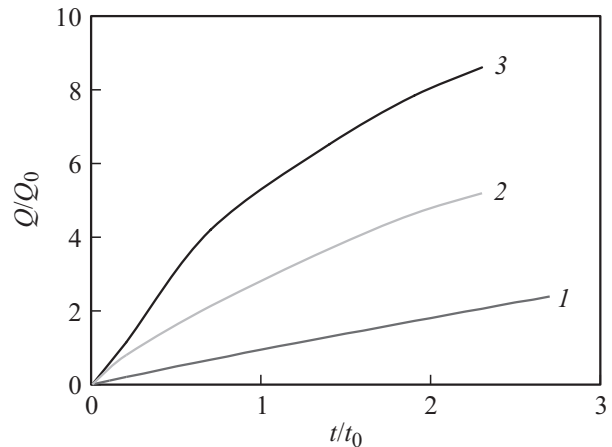
где  $\text{Ei}(z)$  — интегральная экспонента.

Подстановка данного выражения в (9) позволяет получить распределение концентрации диффузанта в дислокационной трубке. На рис. 1 приведены характерные графики распределения концентрации диффузанта (9), рассчитанной с учетом неравновесного коэффициента диффузии (2).

Анализ распределения концентрации диффузанта (9) с учетом конкретных зависимостей (2) и (10) позволил установить следующие закономерности. Оказалось, что чем выше значение избыточной энергии неравновесных дислокационных трубок  $\Delta E_0$ , до которого происходит релаксация, тем выше значение концентрации диффузанта на фиксированной глубине в один и тот же момент времени (рис. 1).



**Рис. 1.** Характерные зависимости концентрации диффузанта в дислокационной трубке (9) при фиксированных  $h = 10$ ,  $z = 3$ ,  $q^2 = 0.8$  в отн. ед. и при различных значениях избыточной энергии неравновесности  $\Delta E_0$ ,  $k_B T$ : 1 — 0, 2 — 0.7, 3 — 1.5, 4 — 2.2.



**Рис. 2.** Характерные количества диффузанта (12) при фиксированных  $h = 10$ ,  $q^2 = 0.8$  в отн. ед. и при различных значениях избыточной энергии неравновесности  $\Delta E_0$ ,  $k_B T$ : 1 — 0, 2 — 0.7, 3 — 1.5.

При больших значениях избыточной энергии  $\Delta E_0$  зависимость концентрации диффузанта от времени на фиксированной глубине перестает быть монотонной. В определенный момент времени  $t_m = t_m(\Delta E_0)$  наблюдается максимальное значение концентрации диффузанта на фиксированной глубине. С течением времени при  $t > t_m$  концентрация диффузанта понижается до определенного стационарного значения  $C_s$ . Это стационарное значение не зависит от избыточной энергии  $\Delta E_0$  и совпадает со стационарной концентрацией при диффузии по равновесным дислокационным трубкам.

Для метода накопления необходимо вычислить количество диффузанта, прошедшего за время  $t$  через образец и собравшегося на единице площади тыльной поверхности кристалла. Это количество диффузанта в модели открытой трубки определяется через концентрацию диффузанта  $c_d$  по формуле [5,11]

$$Q(t) = -\pi r_d^2 \rho_d \int_0^t D_d(\tau) \left. \frac{\partial c_d(z, \tau)}{\partial z} \right|_{z=h} d\tau, \quad (11)$$

где  $\rho_d$  — плотность дислокаций.

Подставив (9) в (11), можно получить явное выражение для количества диффузанта, прошедшего через образец:

$$Q(t) = Q_0 \left\{ I(t) + 2 \int_0^t D_d(\tau) \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k k F_k(\tau) d\tau \right\}, \quad (12)$$

где  $Q_0 = \pi r_d^2 \rho_d c_0 / h$ .

Подстановка явной зависимости (2) и (10) в (12) позволяет получить прошедшее через образец за определенные промежутки времени количество диффузанта. На рис. 2 приведены полученные в результате таких расчетов характерные графики  $Q(t)$ .

Полученное в настоящей работе выражение (13) можно назвать обобщением решения Вуттига–Бирнбаума для диффузии по неравновесным дислокационным трубкам.

Из анализа выражения (12) можно сделать вывод о том, что увеличение значения избыточной энергии неравновесных дислокационных трубок  $\Delta E_0$  приводит к увеличению количества диффузанта, проникающего в образец за одинаковые промежутки времени (рис. 2).

## 2. Модель диффузии по мигрирующим неравновесным границам зерен

Рассмотрим теперь обобщение предложенных в [5,13] моделей зернограничной диффузии. Пусть граница зерна представляет собой однородную прямоугольную пластину толщины  $\delta$ , расположенную в полубесконечном образце. При этом плоскость границы перпендикулярна поверхности нанокристалла (плоскость  $yOz$ ), на которую нанесен диффузانت. Предполагается также, что граница, лежащая параллельно плоскости  $xOy$ , перемещается с постоянной скоростью  $V$  по нормали к своей поверхности, т.е. вдоль оси  $Oy$ . Кроме того, предполагается, что любая точка кристалла пересекается лишь одной мигрирующей границей (по аналогии с моделью неподвижной изолированной границы [5]). Это предположение означает, что расстояние между границами зерен  $d_s$  существенно больше смещения границы. В этом случае концентрация в точке кристалла, где проходит мигрирующая граница в текущий момент времени  $t$ , равна мгновенной концентрации  $c(z, t)$  в границе зерен в тот момент времени, когда граница минует эту точку. Также предполагается, что диффузия происходит в режиме  $C$ , т.е. когда объемная диффузия пренебрежительно мала по сравнению с зернограничной. В этом случае диффузانت может попасть только в те точки кристалла, которые пересекаются движущейся границей. При диффузии примесей сегрегация может приводить к тому, что лишь часть диффузанта остается в объеме позади мигрирующей границы.

Уравнение, описывающее распределение концентрации диффузанта  $c(x, t)$ , следуя [5], можно записать в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{V}{\delta} c, \quad x > 0, \quad t > 0, \quad (13)$$

где  $D(t)$  — неравновесный коэффициент зернограничной диффузии.

Считается, что первоначально образец не содержит диффузанта. Это выражается в виде начального условия

$$c(x, 0) = 0, \quad x > 0. \quad (14)$$

При рассмотрении процесса диффузии из поверхностного источника с концентрацией  $c_s$  следует использовать краевое условие 1-го рода

$$c(0, t) = c_s(t), \quad t > 0. \quad (15)$$

Таким образом, математическая постановка сформулированных предположений сводится к первой начально-краевой задаче на полуоси. Решение такой задачи (13)–(15) для произвольной зависимости коэффициента диффузии от времени можно записать в виде [14]

$$c(x, t) = \frac{x}{2\sqrt{\pi}} \int_0^t c_s(\tau) D(\tau) \times \exp\left(-\frac{V(t-\tau)}{\delta} - \frac{x^2}{4\Delta I(t, \tau)}\right) \Delta I(t, \tau)^{-3/2} d\tau, \quad (16)$$

где

$$\Delta I(t, \tau) = \int_{\tau}^t D(s) ds = I(t) - I(\tau).$$

При получении решения (16) предполагалось, что функция  $D(t)$  является непрерывной, положительной и ограниченной при всех  $t > 0$ .

В постановке большинства диффузионных задач рассматривается источник с постоянной концентрацией  $c_s = \text{const} > 0$ . Тогда выражение для концентрации диффузанта (16) из источника с постоянной концентрацией будет определяться исключительно видом зависимости коэффициента диффузии от времени.

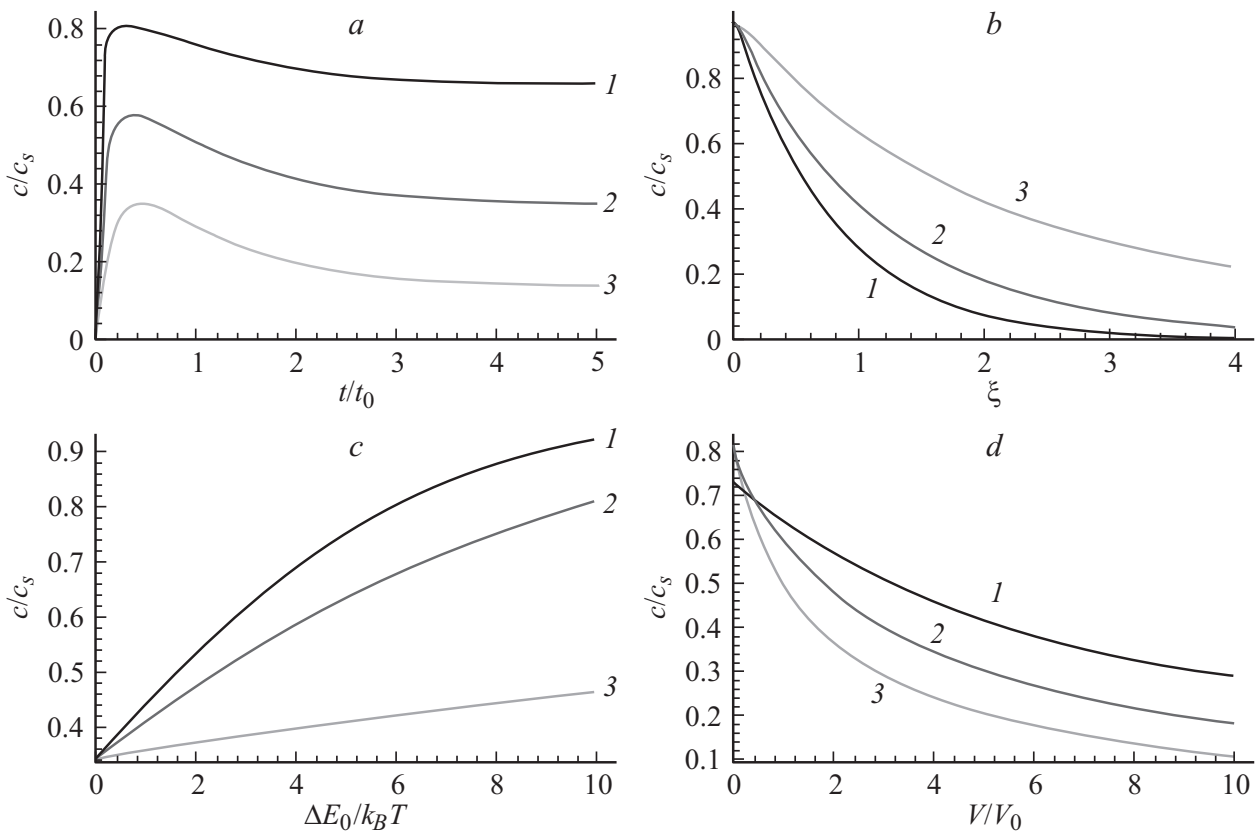
Зависимость от времени неравновесного коэффициента диффузии в случае нестационарных границ зерен имеет вид (2):  $D(t) = D_e \exp(\Delta E/k_B T)$ , где  $D_e$  — коэффициент зернограничной диффузии в случае равновесных границ,  $\Delta E$  — избыточная энергия неравновесных границ зерен (1). Согласно [13], входящее в выражение (1) характерное значение времени релаксации может быть приближенно оценено по формуле:  $t_0 = d^3 k_B T / 200 \delta D_e^s \mu \Omega$ , где  $d$  — средний размер зерен,  $D_e^s$  — коэффициент зернограничной самодиффузии по равновесным границам зерен,  $\mu$  — модуль сдвига,  $\Omega$  — атомный объем.

Если считать границу зерна неподвижной, то при  $V = 0$  из (16) при диффузии из постоянного источника, когда  $c_s = \text{const}$ , можно получить выражение [14]

$$c(x, t) = c_s \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{I(t)}), \quad (17)$$

учитывающее произвольный вид зависимости коэффициента диффузии от времени,  $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$ , где  $\operatorname{erf}(z)$  — функция ошибок. При  $D = D_e = \text{const}$  из (17) получается стандартное распределение концентрации при диффузии из постоянного источника по равновесным границам [5]  $c_e(x, t) = c_s \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{D_e t})$ .

Анализ выражения (17) с использованием зависимости (10) показал, что распределение концентрации диффузанта на заданном расстоянии от поверхности образца в фиксированный момент времени при наличии избыточной энергии неравновесных границ зерен будет выше, чем в случае равновесных границ. Это обусловлено зависимостью (2) эффективного коэффициента зернограничной диффузии, при которой он экспоненциально



**Рис. 3.** Распределение концентрации (16) при диффузии из постоянного источника при фиксированной температуре и различных значениях параметров ( $\xi = x/\sqrt{D_e t_0}$ ): *a* —  $V = 2V_0$ ,  $\Delta E_0 = 2k_B T$ , линии: 1 —  $\xi = 0.3$ ; 2 —  $\xi = 0.75$ ; 3 —  $\xi = 1.4$ ; *b* —  $V = 2V_0$ ,  $t = t_0$ , линии: 1 —  $\Delta E_0 = 0.5k_B T$ ; 2 —  $\Delta E_0 = k_B T$ ; 3 —  $\Delta E_0 = 5k_B T$ ; *c* —  $V = 2V_0$ ,  $\xi = 0.75$ , линии: 1 —  $t = 0.8t_0$ ; 2 —  $t = 1.3t_0$ ; 3 —  $t = 3t_0$ ; *d* —  $\Delta E_0 = 2k_B T$ ,  $\xi = 0.75$ , линии: 1 —  $t = 0.5t_0$ ; 2 —  $t = 1.2t_0$ ; 3 —  $t = 3t_0$ .

растет с увеличением избыточной энергии неравновесных границ.

Количество вещества, проникающего за время  $t$  через поперечное сечение единичной площади на глубину  $L$ , с учетом (17) определяется выражением

$$Q_L(t) = \int_0^L c(x, t) dx = c_s \left\{ \frac{2\sqrt{I(t)}}{\sqrt{\pi}} \times \left( 1 - \exp\left(-\frac{L^2}{4I(t)}\right) \right) + \text{Lerfc}\left(\frac{L}{2\sqrt{I(t)}}\right) \right\}. \quad (18)$$

Если рассматривать массивный образец, то на достаточно большой глубине можно считать  $L \rightarrow \infty$ , и тогда

$$Q(t) = \lim_{L \rightarrow \infty} Q_L(t) = \int_0^{\infty} c(x, t) dx.$$

В результате получается выражение для количества диффузанта, проникающего за время  $t$  через поперечное

сечение единичной площади на большую глубину:

$$Q(t) = 2c_s \sqrt{\frac{I(t)}{\pi}} = 2c_s \sqrt{\frac{D_e t_0}{\pi}} \left\{ \text{Ei}\left(\frac{\Delta E_0}{k_B T}\right) - \text{Ei}\left(\frac{\Delta E_0}{k_B T} e^{-t/t_0}\right) \right\}^{1/2}. \quad (19)$$

Анализ выражения (19) показал, что количество проникающего в образец диффузанта возрастает с увеличением избыточной энергии неравновесных границ. Оказывается, что в случае сильной неравновесности границ, т.е. большого значения избыточной энергии неравновесности границ, количество диффузанта  $Q(t)$  резко возрастает.

Проанализируем теперь особенности диффузии из постоянного источника при условии, что границы зерен являются одновременно мигрирующими и неравновесными. В этом случае следует использовать выражение (16) при  $c_s = \text{const}$ . Характерные графики распределения концентрации диффузанта, полученные численным интегрированием (16), приведены на рис. 3.

Численный анализ показал, что при диффузии по неравновесным и мигрирующим границам зависимость

концентрации диффузанта от времени отжига меняется качественным образом: она перестает быть монотонной (рис. 3, *a*). При некотором, сравнительно небольшом, значении времени отжига наблюдается максимум концентрации. С увеличением времени отжига концентрация диффузанта немного понижается, а затем остается постоянной, достигая значения насыщения.

Распределение концентрации диффузанта по глубине проникновения в образец при диффузии по неравновесным и мигрирующим границам (рис. 3, *b*) качественно не отличается от аналогичных зависимостей как при диффузии по равновесным мигрирующим границам, так и при диффузии по неравновесным покоящимся границам. Здесь следует отметить, что неравновесность границ способствует более глубокому проникновению диффузанта в образец, чем миграция границ. При одном и том же времени отжига концентрация диффузанта при диффузии по мигрирующим границам спадает гораздо быстрее, чем при диффузии по неравновесным границам. Это означает, что глубина проникновения диффузанта в образец определяется в большей степени неравновесностью границ зерен, чем их миграцией. Другими словами, преобладающим механизмом зернограничной диффузии, способствующим более глубокому проникновению диффузанта, является диффузия по неравновесным границам.

На основе численного анализа (16) установлено, что на заданной глубине и фиксированной скорости миграции концентрация диффузанта монотонно возрастает с увеличением избыточной энергии неравновесных границ (рис. 3, *c*). Монотонное возрастание концентрации диффузанта наблюдалось в случае диффузии по неравновесным покоящимся границам. Однако наличие конечной скорости миграции границ приводит к тому, что при больших значениях избыточной энергии неравновесных границ концентрации диффузанта в фиксированные моменты отжига принимают различные значения, а не сходятся к одной линии, как для покоящихся границ.

Увеличение скорости миграции границ приводит к понижению концентрации диффузанта. Зависимость концентрации диффузанта от скорости миграции границ носит монотонный характер (рис. 3, *d*). Однако при диффузии по неравновесным и мигрирующим границам значения концентрации на фиксированной глубине при относительно больших скоростях миграции не сходятся при различных временах отжига в одну линию, как в случае диффузии по равновесным мигрирующим границам [8]. Такое различие концентрационных профилей может служить для определения типа диффузии, т.е. показывать то, что диффузия происходит по неравновесным мигрирующим границам.

### 3. Обобщение модели Фишера для неравновесных границ зерен

Рассмотрим далее обобщение известной модели Фишера изолированной границы зерна [12]. Пусть граница

зерна, лежащая параллельно плоскости  $xOz$ , представляет собой однородную прямоугольную пластину толщиной  $\delta$ , расположенную в полубесконечном образце. При этом плоскость границы перпендикулярна поверхности нанокристалла (плоскость  $xOy$ ), на которую нанесен диффузант. Ось  $Oy$  перпендикулярна зернограничному слою, а ось  $Oz$  — направлена в глубину образца перпендикулярно поверхности кристалла [5].

Предполагается также, что коэффициент диффузии  $D_b$  в фиксированный момент времени по границе зерна намного больше, чем коэффициент объемной диффузии (т.е. в зерне кристалла)  $D$ . Основным предположением, обобщающим модель Фишера, является то, что диффузия происходит вдоль неравновесных границ зерен. Следовательно, данные коэффициенты диффузии являются неравновесными. Это учитывается зависимостью коэффициентов диффузии от времени вида (2) с избыточной энергией (1):  $D_b(t) = D_{be} \exp(\Delta E(t)/k_B T)$ , где  $D_{be}$  — коэффициент зернограничной диффузии в случае равновесных границ. Предположим, что неравновесный коэффициент объемной диффузии зависит от времени по аналогичному закону:  $D(t) = D_e \exp(\Delta E(t)/k_B T)$ , где  $D_e$  — коэффициент объемной диффузии в случае равновесных границ. Учитывая предположения, сделанные Фишером, можно записать уравнение, описывающее распределение концентрации диффузанта в объеме зерна  $c_g(y, z, t)$ :

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 c_g}{\partial y^2}, \quad |y| \geq \delta/2, \quad z > 0, \quad t > 0. \quad (20)$$

Здесь было учтено, что диффузия в объем зерен происходит главным образом за счет проникновения из зернограничного слоя при отводе диффузанта в объем. Поэтому прямой объемной диффузией из источника в зерне можно пренебречь, т.е.  $\partial^2 c_g / \partial y^2 \gg \partial^2 c_g / \partial z^2$ .

Считается, что первоначально образец не содержит диффузанта. Это выражается в виде начального условия

$$c_g(y, z, 0) = 0, \quad z > 0. \quad (21)$$

В модели рассматривается диффузия из источника с постоянной концентрацией, поэтому используется краевое условие 1-го рода при  $z = 0$ :

$$c_g(y, 0, t) = c_0, \quad t > 0, \quad (22)$$

где  $c_0$  — константа, представляющая собой концентрацию диффузанта на поверхности образца.

В модели Фишера предполагается, что скорость увеличения концентрации диффузанта в границе зерен очень быстро падает со временем. Это означает, что границу зерна можно рассматривать как источник с заданной концентрацией при диффузии в объем. Данное предположение формулируется в виде граничного условия

$$c_g(\pm\delta/2, z, t) = c_b(z, t), \quad t > 0, \quad (23)$$

где  $c_b(z, t)$  — распределение концентрации диффузанта в границе зерна при  $y = \pm\delta/2$ . Учитывая симметрию задачи относительно срединной плоскости границы зерна,

решение начально-краевой задачи (20)–(23) имеет вид

$$c_g(y, z, t) = \frac{y - \delta/2}{2\sqrt{4}} \int_0^t c_b(z, \tau) D(\tau) \exp\left(-\frac{(y - \delta/2)^2}{4\Delta I(t, \tau)}\right) \times \Delta I(t, \tau)^{-3/2} d\tau, \quad y > \delta/2, \quad z > 0, \quad t > 0. \quad (24)$$

В область  $y < -\delta/2$  это решение продолжается четным образом в силу симметрии относительно  $y = 0$ .

При построении приближенного решения Фишера предполагалось, что выражение (24) для концентрации за пределами зернограничного слоя может быть заменено решением уравнения диффузии из источника с постоянной концентрацией в однородной полубесконечной среде, поскольку границу зерен можно рассматривать как источник с постоянной концентрацией при диффузии в объем. В результате выражение (24) заменятся приближенным решением

$$c_g(y, z, t) = c_b(z, t) \operatorname{erfc}\left(\frac{y - \delta/2}{2\sqrt{I(t)}}\right). \quad (25)$$

Для определения концентрации диффузанта в границе зерна  $c_b(z, t)$  используется условие

$$D_b(t) \frac{\partial^2 c_b}{\partial z^2} + \frac{2D(t)}{8} \frac{\partial c_g}{\partial y} \Big|_{|y|=\delta/2} = 0, \quad (26)$$

в котором учтено, что распределение концентрации диффузанта в границе в любой момент времени совпадает с распределением при малых  $t$ , т.е.  $\partial c_b / \partial t = 0$ . Подстановка в (26) выражения (25) приводит к уравнению  $\partial^2 c_b / \partial z^2 = q^2(t) c_b = 0$ , где  $q^2(t) = 2D(t) / \delta D_b(t) \sqrt{\pi I(t)}$ . Из краевых условий (22) и (23) следует условие  $c_b(0, t) = c_0$ , к которому следует добавить требование ограниченности решения на бесконечности  $c_b(z \rightarrow +\infty, t) = 0$ . С учетом таких условий получается выражение  $c_b(z, t) = c_0 \exp(-q(t)z)$ ,  $z > 0$ ,  $t > 0$ , используя которое, можно получить приближенное решение, обобщающее решение Фишера при учете зависимости коэффициентов диффузии от времени:

$$c_g(y, z, t) = c_0 \exp(-q(t)z) \operatorname{erfc}\left(\frac{y - \delta/2}{2\sqrt{I(t)}}\right). \quad (27)$$

Средняя концентрация диффузанта в тонком слое на глубине  $z$  в предположении, что граница зерен лежит в центре бикристалла, может быть записана в виде [5]:

$$\bar{c}(z, t) = \frac{2}{L} \int_{\delta/2}^{L/2} c_g(y, z, t) dy, \quad (28)$$

где  $L$  — размер бикристалла вдоль оси  $Oy$ . При выводе формулы (28) в [5] пренебрегается количеством диффузанта в границе зерна в силу малости толщины границы зерна по сравнению с  $L$  и учитывается, что при самодиффузии в чистых металлах эффекты сегрегации

на границах зерен отсутствуют. Подстановка (27) в (28) приводит к выражению для средней концентрации диффузанта:

$$\bar{c}(z, t) = \frac{2c_0}{L} \exp(-q(t)z) \left\{ 2\sqrt{\frac{I(t)}{\pi}} \times \left( 1 - \exp\left(-\frac{(L - \delta)^2}{16I(t)}\right) \right) + \frac{L - \delta}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{L - \delta}{4\sqrt{I(t)}}\right) \right\}. \quad (29)$$

Так как логарифм средней концентрации (29) линейно зависит от глубины проникновения диффузанта  $z$ , то  $\partial \ln \bar{c} / \partial z = -q$ , откуда можно выразить экспериментально определяемую величину

$$\delta D_b(t) = \frac{2D(t)}{\sqrt{\pi I(t)}} \left( -\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial z} \right)^{-2}. \quad (30)$$

Выражение (30) позволяет учесть зависимость коэффициента диффузии от времени, что является обобщением решения Фишера на случай нестационарных границ зерен.

Если диффузия происходит по стационарным границам, то  $\Delta E_0 = 0$  и коэффициенты диффузии становятся постоянными и равными равновесным значениям  $D_b = D_{be}$ ,  $D = D_e$ . В этом случае (27) переходит в классическое решение Фишера [12], а (30) — в известное выражение [5].

## Заключение

Следует отметить, что использование произвольной зависимости коэффициента диффузии от времени (любой другой, отличной от (1)–(2)) необходимо в связи развитием методов управления диффузионно-контролируемыми процессами в различных технологиях создания новых наноструктурных материалов. В частности, учет зависимости коэффициента диффузии от времени может применяться для управления процессом установления стационарного распределения примесей в кристалле [15]. Непрерывное изменение коэффициента диффузии с течением времени можно получить, непрерывно меняя температуру кристалла, поскольку коэффициент диффузии зависит от температуры по экспоненциальному закону  $D(t) = D_0 \exp(-E_d/k_B T(t))$ , где  $T(t)$  — температура испытания,  $E_d$  — энергия активации диффузии и миграции,  $D_0 = av^2$ ,  $a$  и  $v$  — длина и частота перескоков. Таким образом, управляя зависимостью температуры от времени  $T(t)$ , можно анализировать диффузионно-контролируемые процессы, имеющие большое значение для технологии создания наноструктурных жаропрочных сплавов [1].

В предложенном в настоящей работе обобщении модели Вуттига–Бирнбаума неравновесность дислокационных трубок учитывается посредством зависимости коэффициента диффузии внутри дислокационной трубки от времени вследствие релаксации избыточной энергии

дислокационной трубки. Были найдены в аналитическом виде распределение концентрации диффузанта внутри дислокационной трубки и количество диффузанта, прошедшего через образец, в результате было показано, что увеличение избыточной энергии неравновесности дислокационных трубок приводит к увеличению проникшего в образец количества диффузанта.

В рамках предложенной модели зернограничной диффузии из постоянного источника по неравновесным мигрирующим границам зерен показано, что неравновесность границ зерен обуславливает зависимость коэффициента зернограничной диффузии от времени. Миграция границ зерен, происходящая с постоянной скоростью, приводит к убыванию скорости изменения концентрации диффузанта. Учет миграции приводит к модификации уравнения диффузии. Полученное в рамках данной модели выражение (16) может описывать как распределение концентрации диффузанта в модели, применимой для неподвижных неравновесных границ зерен [3], так и в модели, применимой для мигрирующих границ зерен при постоянном коэффициенте диффузии [5]. Показано как на основе полученных аналитических выражений, так и на основе численного анализа, что увеличение избыточной энергии неравновесных границ, а также их скорости миграции приводят к увеличению количества диффузанта, проникающего в образец за время отжига. Рассчитанные в работе концентрационные профили могут служить для определения характера диффузии, наблюдаемой в экспериментах по диффузии с материалами, обладающими наноразмерной структурой: являются ли границы зерен неравновесными, или мигрирующими, или одновременно обладают этими обоими свойствами.

Полученные в настоящей работе соотношения, обобщающие решение Фишера, позволят интерпретировать экспериментальные данные по измерениям коэффициента зернограничной диффузии в нанокристаллах. В частности, в [2] было показано, что в субмикроструктурном молибдене коэффициент диффузии никеля увеличивается на 2–3 порядка с уменьшением температуры отжига по сравнению с диффузией в крупнозернистом молибдене. Такое поведение коэффициента зернограничной диффузии связывается с неравновесным состоянием границ зерен в субмикроструктурном материале, формируемым в процессе интенсивной пластической деформации.

Для того чтобы коэффициент диффузии был близок к своему равновесному значению, следует существенно увеличивать время диффузионного отжига, которое должно быть намного больше времени релаксации неравновесной структуры границ зерен. Таким образом, при проведении экспериментов по определению коэффициентов диффузии необходимо выбирать время отжига, учитывая время релаксации в изучаемом диапазоне температур. Полученные в настоящей работе обобщающие решение Фишера формулы могут служить для оценки соотношения между требуемым временем отжига и температурой, при которых экспериментально

наблюдаемые значения коэффициента зернограничной диффузии будут близки к равновесным значениям.

Общие выводы, вытекающие из предложенных в настоящей работе моделей, сводятся к тому, что увеличение избыточной энергии неравновесности границ, обуславливающее зависимость коэффициента зернограничной диффузии от времени, приводит к увеличению проникшего в образец количества диффузанта.

## Список литературы

- [1] Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1998. 184 с.
- [2] Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Раточка И.В., Псахье С.Г., Колобов Ю.Р. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 4. С. 1–7.
- [3] Назаров А.А. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 6. С. 1112–1114.
- [4] Перевезенцев В.Н., Пупынин А.С. // ФММ. 2008. Т. 105. № 4. С. 350–354.
- [5] Kaur I., Mishin Y., Gust W. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1995. 512 p.
- [6] Красильников В.В., Савотченко С.Е. // XVIII Петербургские чтения по проблемам прочности и роста кристаллов. Ч. II. Санкт-Петербург, 2008. С. 128–130.
- [7] Красильников В.В., Савотченко С.Е. // Физико-математическое моделирование систем: материалы V Международного семинара. Ч. 1. Воронеж: ГОУ ВПО „ВТГУ“, 2008. С. 131–136.
- [8] Красильников В.В., Савотченко С.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 9. С. 1348–1354.
- [9] Smoluchowski R. // Phys. Rev. 1952. Vol. 87. P. 482–493.
- [10] Le Claire A.D., Rabinovitch A. // J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 1981. Vol. 14. P. 3863–3879.
- [11] Wuttig M., Birnbaum H.K. // Phys. Rev. 1966. Vol. 147. P. 495–505.
- [12] Fisher J.C. // J. Appl. Phys. 1951. Vol. 22. N 1. P. 74–77.
- [13] Назаров А.А. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 6. С. 1112–1114.
- [14] Савотченко С.Е. // Изв. ТулГУ. Естественные науки. 2009. № 3. С. 204–218.
- [15] Панкратов Е.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 1. С. 115–119.