Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Родин Алексей Олегович

Зернограничная диффузия в металлических системах с сильным химическим взаимодействием

1.3.8 Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант Бокштейн Борис Самуилович

Москва, 2023

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Изучение диффузионных процессов в твердых телах проводится уже более 100 лет. Наиболее изученными являются диффузионные процессы в металлических материалах [1-3]. Эти исследования показывают, что в простейшем случае (диффузия в двухкомпонентной системе, при небольших концентрациях) диффузионные процессы могут быть описаны, если известен коэффициент диффузии *D*. Описание процессов базируется на двух уравнениях Фика

$$\vec{J_i} = -D_i grad C_i, \quad (1)$$

где D_i – коэффициент диффузии i-го компонента,

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + div(\vec{J_i}) = F(r,t), \quad (2)$$

где *F(r,t)* – функция, описывающая появление того или иного вещества в определенной точке пространства *r(x,y,z)* в момент времени *t*.

Эти уравнения должны быть доопределены заданием начальных и граничных условий, которые определяются исходя из физической постановки задачи.

В большинстве практически важных случаев реальная физическая задача значительно усложняется. Фактически, указанное выше математическое описание, используется только при необходимости непосредственного определения параметров диффузии, точнее, для определения коэффициента диффузии.

Развитие теории диффузии идет в нескольких направлениях, которые связаны с изучением процессов в более общем виде, процессов, которые сопровождают массоперенос, протекающих в системах параллельно с диффузионными, а также, проясняющими атомные механизмы и наиболее выгодные пути диффузии. Одним из таких направлений является диффузия в

системах, содержащих неравновесные дефекты, включая межфазные границы и границы зерен.

Дальнейшее описание будет посвящено диффузии по границам зерен металлических поликристаллических металлах и сплавах. При высоких температурах (обычно считается выше T=0,7$T_{пл}$) основной вклад в массоперенос вносит объемная диффузия, а при низкой температуре особую роль играют пути быстрой диффузии, к которым относятся и границы зерен. При температурах ниже T=0,3$T_{пл}$, можно считать, что объемная диффузия полностью заморожена, так как при разумных временах диффузионный путь составляет меньше одного межатомного расстояния. Коэффициент зернограничной диффузии (ЗГД) при этих температурах может быть выше на 10 порядков. В этих условиях именно ЗГД определяет массоперенос внутрь твердого тела, рост фаз на границах зерен, а в некоторых случаях и рост зерен. Фактически, можно утверждать, что без предсказания диффузионных процессов на границах зерен нельзя построить полное описание структуры сплавов.

Степень разработанности темы. Промежуточный температурный интервал (T=0,3÷0,7$T_{пл}$) характеризуется реализацией и объемной, и зернограничной диффузии. Это приводит к необходимости использовать два коэффициента диффузии- для диффузии по объему D и для диффузии по ГЗ – $D_{ГЗ}$ [4]. Именно в этом температурном интервале проведено подавляющее большинство исследований ЗГД, так как при этом сочетается относительно большое количество материала, попадающее внутрь твердого тела и значимый вклад потоков, проходящих через границы зерен [5]. Разработка физической модели, учитывающей этот эффект, была сделана Д. Фишером в 1951 [6], который построил решение в квазистационарном приближении. В относительно короткие сроки были получены более точные решения, не рассматривающие приближение квазистационарности [7, 8]. Дополнительная сложность заключается в том, что суммарный поток по ГЗ определяется не только коэффициентом ЗГД, но и, как будет показано ниже, другими факторами, в том числе: шириной границы зерна δ и коэффициентом обогащения ГЗ s. Если ширину границы зерна можно считать

геометрическим параметром, слабо меняющимся при диффузии, и одинаковым для практически всех веществ, то коэффициент обогащения ГЗ для случая химической диффузии может сильно отличаться от 1. Естественно, этот эффект влияет на общий поток вещества в системе. После решения этой задачи в линейном приближении практически прекратилось развитие математических моделей зернограничной диффузии, хотя проблема химического взаимодействия активно обсуждалась. Ведь вместе с проблемой адсорбции на границах зерен и ее влияния на прямой массоперенос возникает целый ряд сопутствующих эффектов, хорошо известных на данный момент:

Адсорбция на поверхности раздела изменяет энергию поверхности. Соответственно, появляется дополнительная движущая сила, определяемая не собственно градиентом концентрации, а градиентом поверхностной энергии (Эффект Марангони).

Химическое взаимодействие. В конденсированных фазах взаимодействие между атомами всегда очень сильное. Химическое взаимодействие проявляется, если энергия взаимодействия между атомами разного типа значительно отличается, от взаимодействия атомов одного типа. Именно такие системы здесь будет рассматриваться как системы с сильным химическим взаимодействием. Среди основных эффектов, связанных с химическим взаимодействием можно выделить следующие:

- Изменение локальной координации атомов, когда число соседей определенного типа значительно отличается от случайного распределения.
- Фазовые переходы на границах зерен, связанные с достижением определенной концентрации диффундирующим веществом.
- Образование мест, недоступных для диффузанта, за счет существования атомов с сильной энергией отталкивания от атома диффузанта.

Целью настоящей работы было создание макроскопического описания диффузионных процессов по границам зерен для систем с сильным химическим взаимодействием и разработка алгоритма, обеспечивающего возможность

предсказания аномалий в диффузионном поведении элементов в металлических системах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. проанализировать имеющиеся диффузионные данные по разным системам, отличающимся типом химического взаимодействия и выявить аномалии в их поведении;

2. разработать способы относительно простого введения параметров, характеризующих взаимодействия диффундирующего элемента с границей зерна и с атомами матрицы;

3. разработать способ учета эффекта взаимодействия атомов в рамках математического описания зернограничной диффузии и способ решения задач диффузии для определенного типа граничных условий;

4. провести систематизацию полученных результатов с целью создания алгоритма для анализа возможных эффектов, влияющих на зернограничную диффузию.

Научная новизна. В работе предложен подход, обеспечивающий возможность учета типа взаимодействия между разными компонентами и диффузантом с границей зерна при анализе зернограничной диффузии. При этом:

1. Впервые показана необходимость учета градиента поверхностной энергии как дополнительной движущей силы при диффузии и особенно важной при отрицательной адсорбции.

2. Сформулирован и рассмотрен подход к описанию диффузии с учетом комплексообразования и показано, что данный подход применим к целому ряду систем. На базе сформулированного подхода впервые показано, что полученные изотермы поверхностного натяжения для систем Co-Cu и Fe-Cu могут быть объяснены с использованием модели образования комплексов из атомов одного сорта.

3. Сформулированы условия и на основе этих предсказаний поставлены экспериментальные исследования, подтверждающие замедление зернограничной

диффузии для железа в меди и меди в алюминии. Дано объяснение результатов более ранних исследований по ЗГД железа в алюминии и неодима и церия в никеле.

4. Впервые дано количественное объяснение замедлению диффузии при предварительном легировании или загрязнении металла матрицы. Разработанное описание дает количественную оценку эффекта замедления, в отличии от чисто качественных рассуждений, построенных ранее.

5. Разработан и реализован общий метод решения задач диффузии в квазистационарном состоянии для полубесконечной геометрии образца.

6. Сформулирован алгоритм анализа характеристик взаимодействия компонентов при диффузии на основе анализа диаграмм фазового равновесия.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии теории макроскопического описания диффузионных процессов, в частности, зернограничной диффузии. При этом использовано сочетание термодинамического описания процессов адсорбции и полученные соотношения введены в уравнения для описания массопереноса. Разработан удобный способ решения задач для квазистационарного режима. Рассмотрены вышеперечисленные эффекты сильного химического взаимодействия, которые могут быть выявлены за счет предварительного анализа термодинамических особенностей системы. Практическая значимость работы заключается в том, что предложен способ перехода от результатов измерения параметров зернограничной диффузии, в основном основанный на результатах, полученных методом радиоактивных изотопов в бесконечно разбавленных растворах, на системы с не разбавленными растворами.

Методология и методы исследования. Основной подход к решению задачи предсказания диффузионного массопереноса по границам зерен базируется на сочетании макроскопического описания диффузионных процессов и термодинамического описания химического равновесия. При этом сформулированы правила, позволяющие вычленить наиболее сильные эффекты в

зависимости от системы исследования. Для подтверждения основных теоретических результатов были использованы экспериментальные результаты, полученные разными авторами. Проведен критический анализ результатов исследований, включая результаты, полученные в последние годы. Для нескольких систем были поставлены систематические экспериментальные исследования для подтверждения основных результатов по влиянию эффектов комплексообразования (диффузия Cu в Al) и особенностям диффузии в системах с отрицательной адсорбцией (диффузия Co и Fe в Cu). В этих исследованиях изучали диффузию при относительно высоких концентрациях с использованием сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа.

Дополнительно, были выполнены работы по применению методов компьютерного моделирования, в частности, молекулярной динамики, для выявления возможных эффектов в системах с сильным химическим взаимодействием.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие основные положения:

1. разработанная макроскопическая модель, описывающая различие в поведении примесей с положительной и отрицательной адсорбцией. Модель предсказывает, что при положительной адсорбции дополнительная движущая сила, связанная с градиентом поверхностной энергии может не включаться в рассмотрение, тогда как при отрицательной адсорбции эта сила оказывает значительное тормозящее действие на диффузию;

2. Экспериментальное подтверждение разработанной модели зернограничной диффузии для случая отрицательной адсорбции для диффузии кобальта и железа в меди;

3. разработанная модель, описывающая в рамках теории ассоциированных растворов зернограничную диффузию для систем с сильным химическим взаимодействием. Показано, что учет образования ассоциатов приводит к возможности предсказания замедленной зернограничной диффузии, а также предсказывает максимально возможную зернограничную концентрацию;

4. экспериментальные данные, показывающие, что разработанная модель удовлетворительно согласуется с наблюдаемыми эффектами замедленной диффузии меди и железа в алюминии;

5. модель, описывающая изменения числа доступных для диффузии мест, при наличии примесей, характеризующейся значительной энергией отталкивания от атомов диффузанта;

6. алгоритм анализа характеристик системы с использованием фазовых диаграмм, для анализа возможных отклонений поведения системы при зернограничной диффузии.

Степень достоверности и апробация результатов. В работе сравнивали результаты предсказания построенных моделей с результатами экспериментальных исследований и компьютерного моделирования. При проведении исследований, даже при условии необходимости введения дополнительных параметров модели, получали численные оценки. Так, одни и те же параметры использовали для оценки замедления диффузии и оценке адсорбции. Сходимость результатов указывает на корректность построенных моделей. Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 34 работах и доложены в виде докладов более чем на 20 международных конференциях в том числе, специализирующихся на диффузионной тематике и по тематике поверхности раздела:

Diffusion in materials (DiMat) 2004 Краков, Польша; 2008 Лацаротте, Испания; 2012 Дижон, Франция; 2014, Мюнстер, Германия; 2017, Хайфа, Израиль;

Interphase and intergranular boundaries: 2007 Барселона, Испания; 2016, Москва, Россия.

Diffusion in Solids and Liquids (DSL):2005, Авейро, Португалия; 2008, Барселона, Испания; 2009 Рим, Италия; 2015, Мюнхен, Германия; .

Diffusion and Boundary Segregation, 1997, Москва, Россия; “Mass and Charge Transport in Solids”, 2000, Lido di Jesolo, Italy; Diffusion, Segregation and Stresses, 2002, Москва, Россия; Diffusion in Solids, 2005, Москва, Россия; Thermodynamics and Transport Kinetics of Nanostructured Materials, 2009, Мюнстер, Германия; Grain

Boundary Diffusion, Stresses and Segregation, 2010, Москва, Россия; Diffusion and Solid State Reactions on Nanoscale, 2011, Дебрецен, Венгрия; Diffusion and Solid State Reaction, 2012, Черкассы, Украина; Boundaries, Segregation and Diffusion – BS&D, 2015, Москва, Россия; Diffusion Fundamentals, 2017, Москва, Россия; Физика конденсированного состояния -2021, Черноголовка, Россия.

Работа состоит из введения, 4 глав и заключения, изложена на 208 страницах, содержит 72 рисунка, 24 таблицы, 1 Приложение. Список использованной литературы состоит из 146 источников.

В первой главе приведены основные результаты по исследованию зернограничной диффузии в металлических материалах, имеющиеся к настоящему моменту, а также результаты анализа зернограничной адсорбции в металлах и сплавах.

Показано, что двойное произведение зернограничной самодиффузии в основном укладываются в эмпирические закономерности и различается в пределах порядка, при использовании гомологической температуры в качестве параметра. Также, показано, что сам коэффициент зернограничной диффузии для большинства металлов в меди примерно одинаков, по крайней мере, при высоких температурах. В тоже время, тройные произведения зернограничной диффузии для разных элементов в Cu, Ni, Al и Ag различаются на 3-4 порядка, что демонстрирует значимую роль коэффициента обогащения, как параметра модели.

Проведен анализ имеющихся моделей ЗГД и их математического описания. Из описания следует, $D_{ГЗ}$ определяет глубину проникновения вещества только при очень низких температурах, двойное произведение $\delta D_{ГЗ}$ – при средних температурах при самодиффузии и тройное произведение $s\delta D_{ГЗ}$ – при средних температурах для химической диффузии. Проведенный сравнительный анализ распределения концентраций показывает, что квазистационарное решение Фишера-Гиббса хорошо описывает глубину проникновения вещества по ГЗ (концентрационный профиль) при концентрациях 0,1-0,5 C/C_0, где C_0 концентрация на поверхности как приведено на рисунке 1.

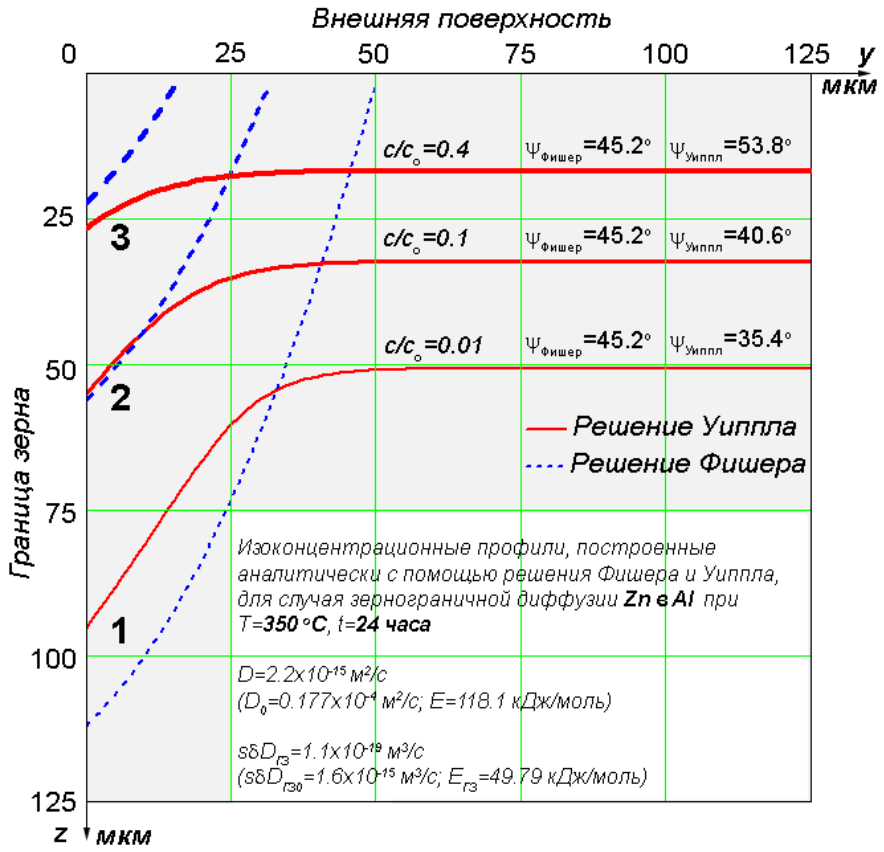


Рисунок 1 – Сравнение диффузионных профилей соответствующих решениям Фишера – Гиббса [6,9] и Уиппла [8] (расчеты для параметров диффузии Zn в Al).

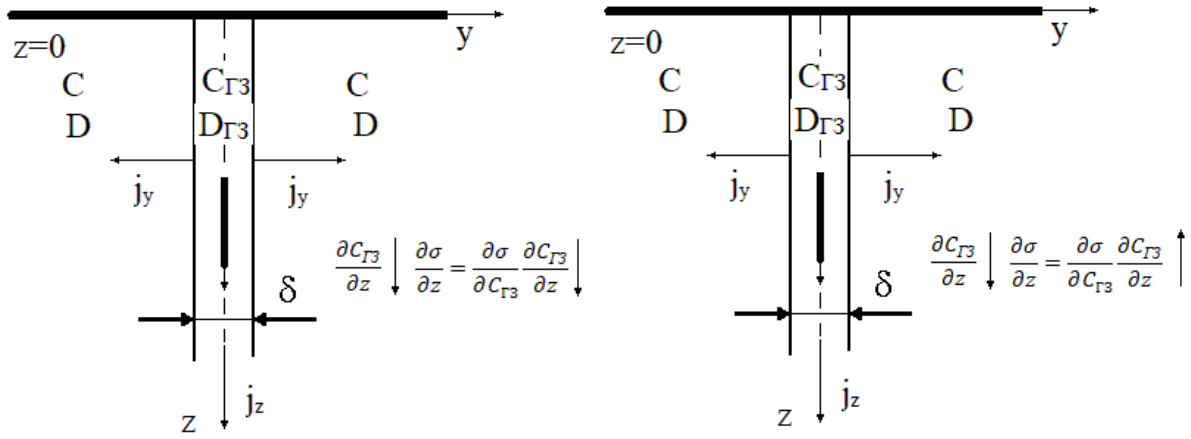
Рассмотрены основные эффекты адсорбции на границах зерен, наблюдаемые в металлических системах: насыщение границ зерен (изотерма Лангмюра – Маклина), отклонение от идеальности зернограничного раствора (изотерма Фаулера), неоднородность поверхности (изотерма Темкина), а также корреляцию коэффициента обогащения s, согласно правилу Хондроса и Си [10], с максимальной растворимостью примеси в матрице ($X_{макс}$)

$$s = \frac{const}{X_{макс}} \tag{3}$$

Рассмотрено правило Бартона [11], согласно которому, адсорбция коррелирует с поведением линий ликвидус и солидус, а также показано, что для ряда систем (например, Fe и Co в Cu) правило Хондроса и Си явно не работает, а коэффициент обогащения оказывается меньше 1 (отрицательная адсорбция).

В главе 2 рассмотрен вопрос о поверхностной энергии и поверхностном натяжении как дополнительной движущей силе диффузии. Получены уравнения,

описывающие диффузионные процессы в режимах «С» (без оттока вещества в объем) и в режиме «В» (с оттоком). Общая схема действия дополнительной движущей силы показано на рисунке 2.



а б

Рисунок 2 – Со-направленное (а) и противо-направленное (б) действие движущих сил, определяемых градиентом концентрации и градиентом поверхностного натяжения при положительной (а) и отрицательной (б) адсорбции.

Формулировка задачи реализована как комбинация макроскопической модели зернограничной диффузии и подхода Гуггенгейма к описанию поверхности.

В общем виде в режиме «С» уравнение диффузии с градиентом поверхностной энергии выглядит следующим образом

$$\frac{\partial C_{ГЗ}}{\partial t} = -div\left\{-\frac{M_{ГЗ}RT}{C_{ГЗ}}\frac{\partial C_{ГЗ}}{\partial z} + M_{ГЗ}f\frac{\partial \sigma}{\partial z}\right\} = D_{ГЗ}div\left\{\frac{\partial C_{ГЗ}}{\partial z} - \frac{C_{ГЗ}f}{RT}\frac{\partial \sigma}{\partial z}\right\} \quad (4)$$

где σ избыточная поверхностная энергия ГЗ, а $f \approx {\Omega}/{\delta}$ – площадь,

соответствующая 1 молю атомов адсорбируемого элемента, где Ω – мольный объем растворителя. Для линейной зависимости поверхностной энергии от концентрации

$$\sigma = \sigma_1 - C_{ГЗ}\left(\frac{KRT}{f}\right), \quad (5)$$

где K- коэффициент, отражающий линейную связь концентрации и поверхностной энергии получено уравнение диффузии

$$\frac{\partial C_{\text{ГЗ}}}{\partial t} = D_{\text{ГЗ}}\left\{(1 + KC_{\text{ГЗ}})\frac{\partial^2 C_{\text{ГЗ}}}{\partial z^2} + K\left(\frac{\partial C_{\text{ГЗ}}}{\partial z}\right)^2\right\} \quad (6)$$

Или вводя $K/\Omega = A$ для малых концентраций сформулирована смешанная задача для которой в некоторых случаях можно получить аналитическое решение. Например, для источника с постоянной концентрацией

$$\begin{cases} \frac{\partial X_{\text{ГЗ}}}{\partial t} = D_{\text{ГЗ}}\left\{\frac{\partial^2 X_{\text{ГЗ}}}{\partial z^2} + A\left(\frac{\partial X_{\text{ГЗ}}}{\partial z}\right)^2\right\} \\ X_{\text{ГЗ}}(0,t) = X_0 \\ X_{\text{ГЗ}}(\infty,t) = 0 \end{cases} \quad (7)$$

$$X_{\text{ГЗ}} = \frac{1}{A} ln\left(1 + (exp(AX_0) - 1) \times erfc\left\{{}^{z}/_{2\sqrt{D_{\text{ГЗ}}t}}\right\}\right) \quad (8)$$

На рисунке 3 представлены решения для случаев положительной и отрицательной адсорбции в сравнении с классическими решениями для источника с постоянной концентрацией: ($D_{гз}$=3,7*10^{-14} м^2/с, время отжига 10 часов).

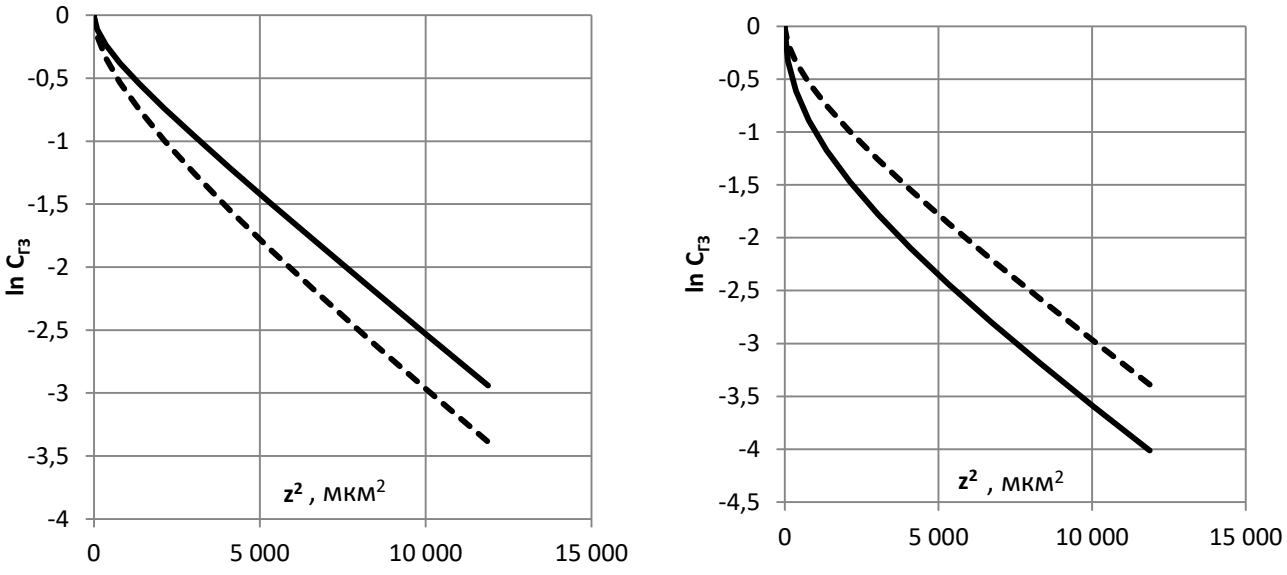


Рисунок 3 – Сравнение профилей зернограничной диффузии в режиме «С» для случаев источника с постоянной концентрацией для положительной адсорбции с K=0,5 (а) и отрицательной адсорбции K=-1,4 (б). Сплошной линией представлены решения, полученные в настоящей работе, а штриховой- соответствующие классическим решениям диффузионного уравнения.

В случае положительного значения величины К (уменьшение энергии границы зерна при введении диффундирующего элемента) диффузия ускоряется, а в случае K<0 процесс замедляется. Однако, на больших глубинах профили параллельны друг другу, так что данные по зернограничной диффузии, полученные в режиме «С» не требуют корректировки, если они получены аппроксимацией на достаточно больших глубинах.

Далее в разделе 2.2 рассмотрен аналогичный эффект для диффузии в режиме «В». По аналогичной процедуре получим:

$$\frac{\partial C_{\text{ГЗ}}}{\partial t} = D_{\text{ГЗ}} div\left\{\frac{\partial C_{\text{ГЗ}}}{\partial z} - \frac{C_{\text{ГЗ}} f}{RT}\frac{\partial \sigma}{\partial z}\right\} - \frac{2}{\delta} D j_y\Big|_{y=\frac{\delta}{2}}$$

$$\frac{\partial C_{\text{ГЗ}}}{\partial t} = D_{\text{ГЗ}}\left\{\frac{\partial^2 C_{\text{ГЗ}}}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}\left(C_{\text{ГЗ}}\Omega\left(\frac{s-1}{s}\right)\frac{\partial C_{\text{ГЗ}}}{\partial z}\right)\right\} - \frac{2D}{\delta\sqrt{\pi t}} C_v(y \approx 0) \qquad (9)$$

Сложность этого уравнения в том, что последний член в явном виде зависит от времени, а само уравнение является нелинейным. Поэтому это уравнение было решено используя квазистационарное приближение:

$$\frac{\partial^2 C_{\text{ГЗ}}}{\partial z^2} + \frac{A}{(1+AC_{\text{ГЗ}})}\left(\frac{\partial C_{\text{ГЗ}}}{\partial z}\right)^2 - \frac{C_{\text{ГЗ}}}{(1+AC_{\text{ГЗ}})L_F^2} = 0, \qquad (10)$$

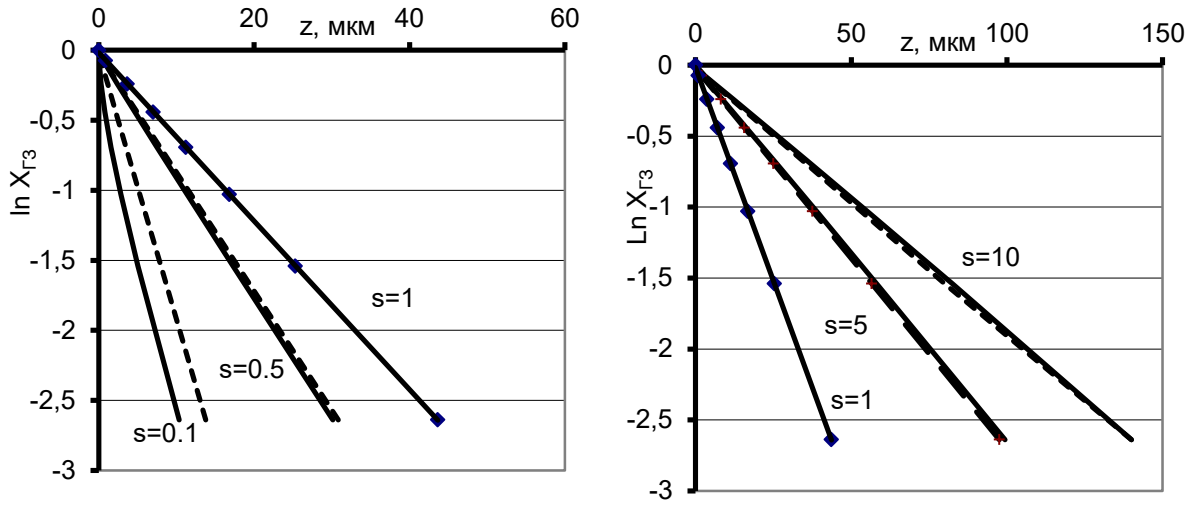
где $A = \Omega\left(\frac{s-1}{s}\right)$ и $L_F^2 = \frac{s\delta D_{\text{ГЗ}}\sqrt{\pi t}}{2\sqrt{D}}$.

Приближенное аналитическое решение этой задачи для случая диффузии из источника с постоянной концентрацией может быть представлено как :

$$z = -\int_{C_{\text{ГЗ0}}}^{C\text{ГЗ}} \frac{L(1+A\xi)}{\xi\left(1+\frac{2A\xi}{3}\right)^{1/2}} d\xi \qquad (11)$$

При A=0 (s=1) мы получаем Фишеровское решение.

На рисунке 4 представлены решения для параметров, соответствующих самодиффузии меди при 0,6 $T_{\text{пл}}$ ($D_{\text{ГЗ}}$ =1,4 10^{-11} и D=1,8 10^{-16} м^2/с), а время отжига приняли равным 100 часов.



s<1 s>1

Рисунок 4 – Расчетные профили для 100 часового отжига при 0,6 $T_{пл}$ (сплошные линии) для разных значений коэффициентов обогащения в сравнении с решением Фишера-Гиббса (штриховые линии).

Видно, что для случая положительной адсорбции данная поправка практически не играет никакой роли по сравнению с прямым вкладом коэффициента обогащения, а при очень малых концентрациях вдали от поверхности раздела линии становятся параллельны. Существенным эффект становится при *s*=0,1-0,3.

Полученные автором экспериментальные данные приведены в разделах 2.3 и 2.4. Они указывают, что действительно в системах с отрицательной адсорбцией (Fe и Co в Cu) не наблюдается опережающей зернограничной диффузии, как это показано на рисунке 5.

Полученные данные обрабатывали с помощью решения уравнения диффузии для полубесконечного образца с постоянной концентрацией на поверхности, соответствующей границе раздела медь/железо.

$$\mathrm{C}(z,\mathrm{t}) = C_S \ \mathrm{erfc}\left(\frac{z-a}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad (12)$$

Расчеты, приведенные в таблице 1 показывают, что даже при s=0,1 в этих системах должна наблюдаться опережающая диффузия, согласно моделям Фишера-Гиббса или решению Уиппла.

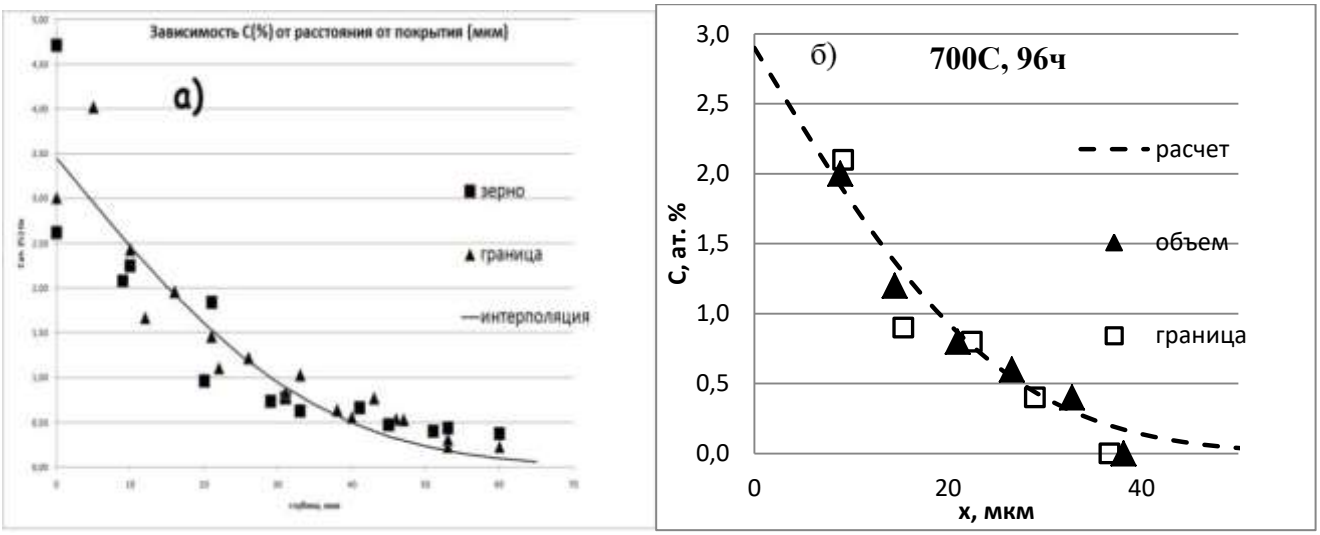


Рисунок 5 – Концентрационные профили вблизи и вдали от границы зерна для Co (а) и Fe (б) после отжигов при 700 °C (130 и 96 часов, соответственно).

Таблица 1 – Температурно-временные интервалы системы Fe-Cu и оценки пути диффузии по объему и по границам зерен.

Тип образца	T, °C	t, час	$D\times10^{17}$, $м^2/с$	$L_{об}$, мкм	$\delta D_{ГЗ}\times10^{20}$, $м^3/с$	$2L_{ГЗ}$, мкм, s=1	$2L_{ГЗ}$, мкм s=0,2 (0,3)	$2L_{ГЗ}$, мкм, s=0,1	$2L_{ГЗ}/L_{об}$, s=0,1
Массивные пластины Fe в Cu s=0,2	750	30	57,0	16	5,5	52	23	16	1,0
	650	138	9,2	14	1,8	69	31	22	1,6
	550	1344	0,4	9	0,5	136	61	43	4,9
	700	24	34,0	11	3,3	43	19	14	1,3
	700	96	34,0	22	3,3	61	27	19	0,9
	700	192	34,0	31	3,3	72	32	23	0,7
	700	312	34,0	39	3,3	82	36	26	0,7
Фольги s=0,2	650	40	9,2	7	1,8	51	23	16	2,2
	650	65	9,2	9	1,8	57	26	18	2,0
	650	120	9,2	13	1,8	67	30	21	1,7
	650	192	9,2	16	1,8	75	34	24	1,5
	700	12	34,0	8	3,3	36	16	11	1,5
	700	24	34,0	11	3,3	43	19	14	1,3
	700	45	34,0	15	3,3	50	22	16	1,1
	700	68,5	34,0	18	3,3	56	25	18	1,0
	750	15	57,0	11	5,5	43	19	14	1,2
	750	27	57,0	15	5,5	50	22	16	1,1
	750	70	57,0	24	5,5	64	29	20	0,8
	750	140	57,0	34	5,5	76	34	24	0,7
	750	169	57,0	37	5,5	79	36	25	0,7
Массивные пластины Co в Cu s=0,3	800	50	16,3	34	8,7	57	31	18	0,5
	800	100		48	8,7	68	37	21	0,4
	700	130	1,1	16	3,3	83	45	26	1,6
	700	160		18	3,3	87	48	27	1,6
	600	1536	0,067	12	1,0	178	97	56	4,6

В разделе 2.5 приведен критический анализ литературных данных по диффузии железа и кобальта в меди, в которых авторы [12, 13, 14] указывали на диффузию, характерную для сильной положительной адсорбции. Показано, что эти данные носят противоречивый характер, и, по-видимому сопровождаются некорректной обработкой. Кроме того, авторы этих работ указывали на признаки миграции границ, что может быть спровоцировано диффузией именно отрицательно адсорбирующейся примеси (миграция границы- альтернативный вариант для системы для уменьшения количества адсорбированного элемента, кроме оттока вещества с границы). Раздел 2.6 связан с анализом зернограничной диффузии по скорости роста фаз. Показано, что параметры диффузии не носят заметного аномального характера.

В разделе 2.7 рассмотрены подходы, связанные с методами компьютерного моделирования. Были изучены эффекты, сопутствующие диффузии железа по границам зерен меди, используя потенциал меди, модифицированный таким образом, чтобы энергия смешения выбранных атомов с атомами меди соответствовала энергии взаимодействия железа в меди. При этом показано, что даже при моделировании самодиффузии отток атомов с границ зерен представляет значимый эффект и существенно уменьшает определяемый из данных моделирования коэффициент диффузии.

Так как потенциал взаимодействия можно было модифицировать, то было рассмотрено влияние двух факторов: энергия взаимодействия с границей зерна ($E_{адс}$) и энергия взаимодействия двух выбранных атомов в объеме зерна ($E_{вз}$), но при этом энергия смешения составляла 0,12 эВ/атом. В таблице 2 представлены значения для характеристик потенциалов и значения коэффициентов зернограничной диффузии. Введенная энергия взаимодействия выбранных атомов была либо отрицательна, либо ноль, то есть этот случай соответствует положительным отклонениям от идеальности. Как видно из сравнения результатов значимое уменьшение наблюдается для потенциалов 3, и 4, а для потенциала 5 не удалось определить коэффициент зернограничной диффузии, так

как кривая не могла быть аппроксимирована корректно прямой ни на каком участке.

Таблица 2 – Параметры разработанных потенциалов и определенные для них коэффициенты диффузии.

Потенциал	Энергетические характеристики, эВ/ат.			$D_{ГЗ}\times10^{11}$, м^2/с	
	$\Delta H_{см}$	$E_{вз}$	$E_{адс}$	1000К	1200 К
0	0	0	–	3,02	17,7
1	0,120	-0,059	0,008	3,94	21,9
2	0,134	-0,199	0,006	2,08	14,6
3	0,101	-0,063	0,478	0,594	4,87
4	0,135	-0,285	0,463	0,401	5,69
5	0.126	-0.497	0,014	–	–

На рисунке 6 показана динамика эволюции системы с разными потенциалами в виде двух зависимостей:

- число атомов на границе зерна (зона 0), в прилежащих к ней двух атомных слоях (зона 1) и в остальной части (зона 2);

- доля выбранных атомов, не имеющих вокруг себя таких атомов в 1 и 2 координационных сферах; имеющих 1 атом, 2 и более атома и общее число атомов, связанных в комплексы. Детальный анализ движения атомов и их расположения относительно друг друга и границы позволил получить следующие важные результаты:

1. При наличии положительной энергии взаимодействия с границей значимая часть атомов покидает границу и теряет подвижность. График, описывающий динамику такого процесса, представлен на рисунке 39

2. При наличии положительной энергии парного взаимодействия атомы начинают образовывать комплексы (образования из нескольких атомов), относительно устойчивые в времени.

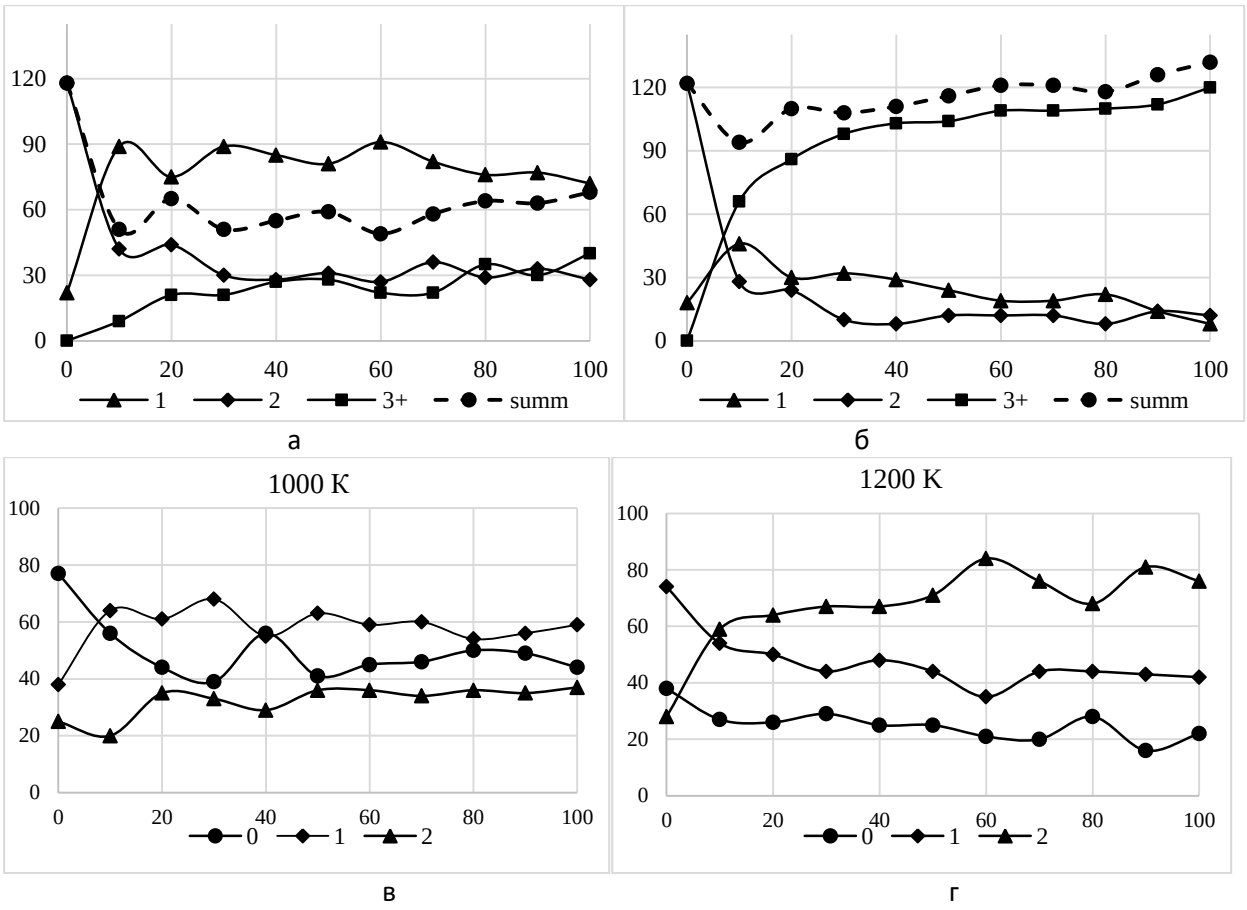


Рисунок 6 – Изменение количества атомов от времени (одиночных и связанных в комплексы (а, б) и изменение количества атомов по зонам от времени (в,г): а) 1000 K, $E_{вз}$=-0.2 эВ/ат ; б) 1200 K, $E_{вз}$ = - 0.5 эВ/ат, $E_{адс}$≈ 0; в) 1000 K; г) 1200 K, $E_{вз}$ ≈0 эВ/ат, $E_{адс}$≈ 0,2 эВ/ат

Как видно, тот факт, что при $E_{вз}$ = - 0.5 эВ/ат. невозможно получить численное значение коэффициента диффузии связан с постоянным уменьшением числа свободных атомов.

В разделе 2.8 более детально было рассмотрено решение уравнения (9) с помощью метода Рунге-Кутты без лишних приближений. Сначала были введены новые переменные $C_{ГЗ} * \Omega = X$, U $= X/X_{max}$, B $= A/X_{max}$а также $y = z/L_F$

$$\frac{d^2U}{dy^2} + \frac{B}{(1+BU)}\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)^2 - \frac{U}{(1+BU)} = 0 \qquad (13)$$

А потом произведена замена краевых условий и вместо условий в нуле и бесконечности

$U(y = 0) = 1$ $\qquad\qquad$ $U(y = +\infty) = 0$

запишем условие с некоторым численным параметром a

$U(y=0)=1$ $U'(y=0)=a$,

Значение этого параметра не известно заранее, но может быть подобрано так, чтобы решение уравнения удовлетворяло условию $U(y=+\infty)=0$ с той степенью точности, которое требуется.

Процедура подбора значения параметра *a* представлена ниже на рисунке 7а, на примере выбранных значений параметров X_{max}=0,1 и *s*=0, а значение *B*=-0,9. При стремлении *a*=-6,32475 U стремится к 0 при y→∞. Для того, чтобы воспользоваться решением необходимо лишь подставить соответствующие значения *s*, *D*, $\delta D_{ГЗ}$ и *t*. Если принять во внимание эффект градиента поверхностного натяжения, то для близкого к *s*=0,1 значения коэффициента обогащения, глубина проникновения по ГЗ уменьшится еще примерно 1,5 раза (рисунок 7б).

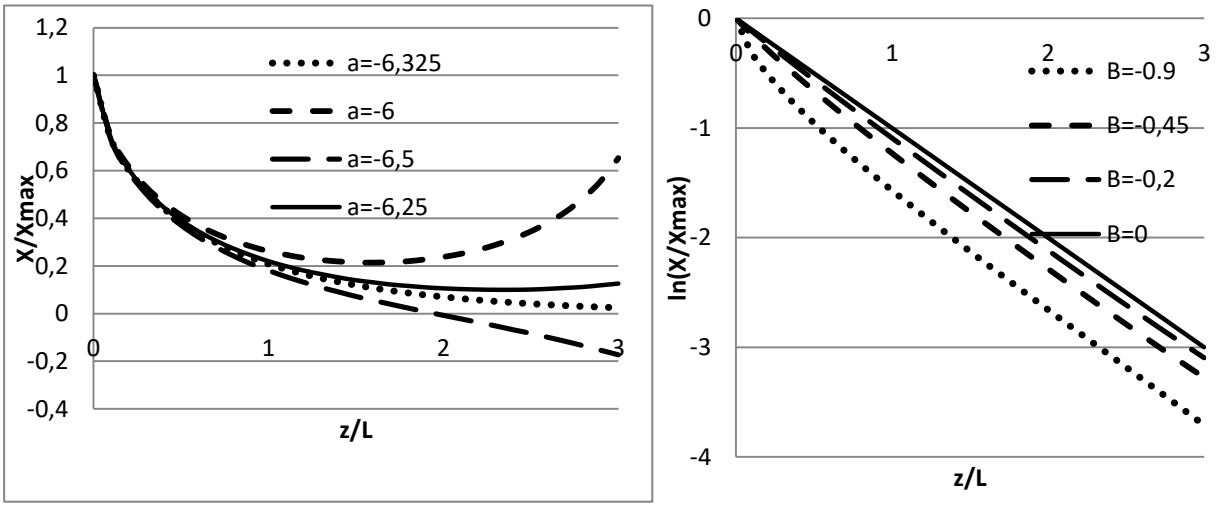


Рисунок 7 – а) - Решение уравнения (12) в зависимости от значения параметра *a* ; б) - решение уравнений для разных значений *B*.

В главе 3 рассмотрена связь между параметрами адсорбции при и ЗГД при положительных значениях коэффициента обогащения.

В разделе 3.1 рассмотрена формальная модификация уравнения Фишера-Гиббса для случая нелинейной связи между зернограничной и объемной концентрациями вблизи границы зерна. Показано, что задачу можно записать в общем виде в квазистационарном приближении

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 C_{ГЗ}}{\partial z^2} - \frac{1}{L^2} F^{-1}(C_{ГЗ}) = 0 \\ C_{ГЗ}(0,t) = C_{ГЗ0} \\ C_{ГЗ}(\infty,t) = 0 \end{cases}, \quad (14)$$

где $F^{-1}(C_{ГЗ})$ – функция, обратная уравнению изотермы адсорбции, позволяющая выразить значение объемной концентрации диффузанта через его концентрацию на ГЗ. Эти уравнения записаны в явном виде для уравнений адсорбции учитывающие эффект насыщения (уравнение Лангмюра – Мак Лина), и дополнительно эффекты взаимодействия между атомами в рамках теории регулярных растворов (изотерма Фаулера) и неоднородности поверхности (изотерма Темкина). Показано, что для анализа получаемых экспериментальных профилей необходимо перестроить изображения в координатах – объемная концентрация от глубины, и вышеуказанные эффекты проявляются более наглядно. Проведен общий анализ профилей, а также показано, что важную роль играет и максимальная концентрация, которая может быть достигнута на ГЗ. Эта величина меняется не произвольно, а связана с параметрами изотермы и максимальной концентрацией в объеме (при ограниченной растворимости). На рисунке 8 представлены в полулогарифмических координатах профили, учитывающие вышеперечисленные факторы.

Можно увидеть, что в отличии от модели Фишера-Гиббса при b>1 на начальном этапе концентрация падает быстро при наличии эффекта насыщения (сначала концентрация падает резко, а потом начинает спадать медленно и тангенс угла наклона приближается к случаю Фишера-Гиббса. Если b<1, то наоборот. Чем меньше максимальная концентрация в ГЗ, тем слабее эффект (рисунок 8 б). Эффект взаимодействия между атомами диффузанта описывается одним дополнительным параметром $q = 2X_{ГЗ0}\beta$. На рисунке 7 в данные представлены для $X_{ГЗ0}$=1. Видно, что отрицательные значения параметра взаимодействия приводит к ускорению ЗГД, а положительные – к замедлению. Вклад же неоднородности поверхности приводит, что естественно, к сглаживанию сильных эффектов.

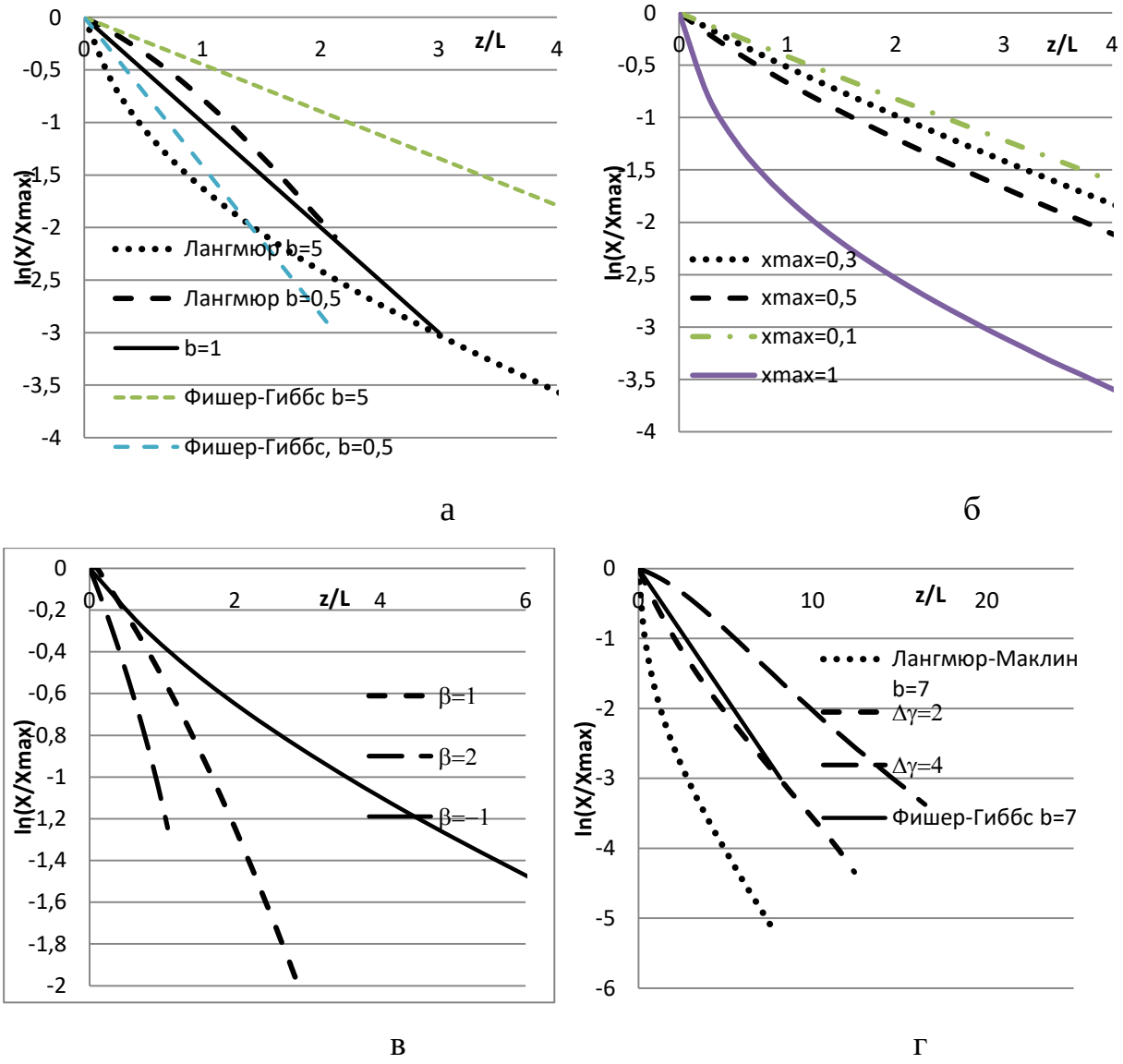


Рисунок 8 – Концентрационные профили зернограничной диффузии рассчитанные с учетом изотермы Лангмюра –Маклина (а, б), изотермы Фаулера (в) и Темкина (г) *b*=7.

В разделе 3.2 рассмотрены особенности адсорбции в системах с сильным химическим взаимодействием и способ учета их образования в диффузионном процессе. Для систем, в которых энергия взаимодействия между атомами в зернограничном растворе большая (существенно больше по абсолютной величине, чем энтропийный вклад в энергию Гиббса смешения) можно предположить образование комплексов или ассоциатов – образований из двух и более атомов, относительно устойчивых во времени. Эти ассоциаты могут

образовываться как из одинаковых атомов, так и из разнородных. Сначала показан способ построения изотерм адсорбции в общем виде. Для этого необходимо записать химическую реакцию образования комплекса:

$$m\mathrm{A}^{\mathrm{ГЗ}} + n\mathrm{B}^{\mathrm{ГЗ}} = (\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n)^{\mathrm{ГЗ}} \quad (15)$$

Вид комплекса – один из параметров теории, однако, имеющиеся на данный момент данные, позволяют предположить, что его состав близок к ближайшей к твердому раствору промежуточной фазе на фазовой диаграмме. В модели предполагается, что в зернограничном растворе компоненты А и В могут находится в виде свободных атомов и комплекса. Тогда равновесие в системе может быть описано с помощью двух уравнений, соответствующих равновесию между границей зерна и объемом, а также между свободными атомами в границе зерна и комплексом и, в предположении идеальных растворов можно записать:

$$b = \frac{\mathrm{X_A X_{ВГЗ}}}{\mathrm{X_{АГЗ} X_B}} \quad (16)$$

$$K = \frac{X_{(A_mB_n)\mathrm{ГЗ}}}{(\mathrm{X_{АГЗ}})^m (X_{\mathrm{ВГЗ}})^n} \quad (17)$$

Для раствора в ГЗ и в объеме должны выполняться условия нормировки:

$$X_A + X_B = 1 \quad (18)$$

$$X_{A\mathrm{ГЗ}} + X_{B\mathrm{ГЗ}} + \mathrm{X}_{(A_mB_n)\mathrm{ГЗ}} = 1 \quad (19)$$

Общая, экспериментально определяемая, концентрация растворенного вещества (В) в ГЗ может быть рассчитана как:

$$X_{B\mathrm{ГЗ}\Sigma} = X_{B\mathrm{ГЗ}} + X^{\Phi}\mathrm{X}_{(A_mB_n)\mathrm{ГЗ}} \quad (20),$$

здесь, $X^{Ф} = \frac{n}{m+n}$- мольная доля растворенного вещества в комплексе $A_m B_n$.

Как видно задача полностью определена для любых, заранее заданных значений m и n и можно построить описание процесса равновесной адсорбции.

В качестве примера рассмотрена система Al-Cu, для которой имеются данные, что в ГЗ при насыщении состав приближается к химическому составу Al_2Cu. Тогда можно записать:

$$b = \frac{X_{Cu} X_{Al(ГЗ)}}{X_{Cu(ГЗ)} X_{Al}}, \tag{21}$$

$$K = \frac{X_{Al_2Cu(ГЗ)}}{(X_{Al(ГЗ)})^2 X_{Cu(ГЗ)}}. \tag{22}$$

Суммарную концентрацию атомов Cu на границе зерна $X_{Cu\Sigma(ГЗ)}$ можно рассчитать из концентраций комплекса Al_2Cu и свободных атомов Cu по формуле

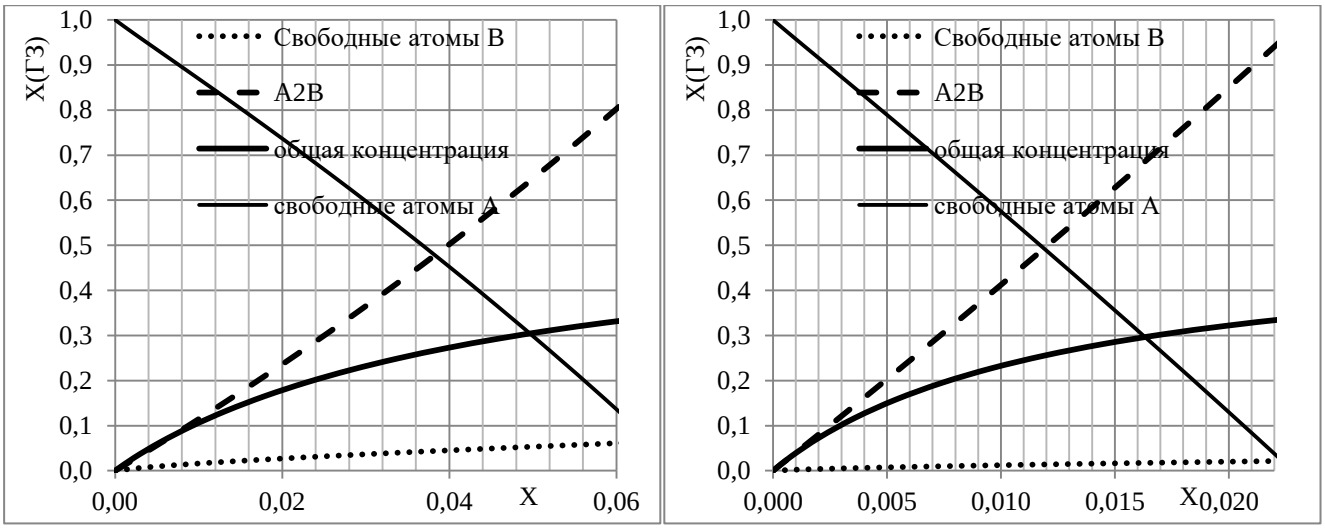
$$X_{Cu\Sigma(ГЗ)} = \frac{N_{Al_2Cu(ГЗ)} + N_{Cu(ГЗ)}}{N_{Cu(ГЗ)} + N_{Al(ГЗ)} + 3N_{Al_2Cu(ГЗ)}} = \frac{X_{Al_2Cu(ГЗ)} + X_{Cu(ГЗ)}}{1 + 2X_{Al_2Cu(ГЗ)}} \tag{23}$$

Все равновесные концентрации могут быть выражены через концентрацию свободных атомов Cu в границе зерна $x_{Cu(ГЗ)}$:

$$U = \frac{X_{Cu}}{1 - X_{Cu}} = \frac{X_{Cu(ГЗ)}}{b} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 + 4KX_{Cu(ГЗ)}(1 - X_{Cu(ГЗ)})}}{2(1 - X_{Cu(ГЗ)})} \tag{24}$$

$$X_{Al_2Cu(ГЗ)} = 1 - X_{Cu(ГЗ)} - \frac{X_{Cu(ГЗ)}}{bU}, \tag{25}$$

и задавая параметры b и K они могут быть рассчитаны. На рисунке 9 представлен состав границы зерна как функция концентрации B в объеме зерна для разных значений параметров b и K.



а б

Рисунок 9 – Концентрации свободных атомов B и A, концентрация комплексов A_2B и суммарная концентрация вещества B на границе зерна при b =3, K=100 (а) и b =5, K=1000 (б).

При малых концентрациях изотерма напоминает изотерму Ленгмюра – Маклина, а при больших нарастает концентрация комплексов. Видно, что чем больше значение параметра K тем ближе суммарная концентрация B на ГЗ к концентрации в химическом соединении. Также видно, что увеличение доли комплексов приводит к связыванию атомов A на ГЗ. Естественным ограничением изотермы является приближение объемной концентрации к пределу растворимости при данной температуре.

Далее рассмотрена модификация диффузионной задачи, с учетом построенных изотерм адсорбции.

Для этого не только следует изменить функцию, описывающую отток вещества с границы в объем, но и необходимо учесть, что атомы, образовавшие комплексы, имеют иную подвижность, чем свободные атомы. Задача решена для случая полностью неподвижных атомов, входящих в комплекс. Так как в уравнении диффузии левая часть описывает общее изменение числа атомов в границе то она не изменяется, а в правой – первый член следует изменить, так как в потоке участвуют только свободные атомы, то есть:

$$\frac{\partial X_{\Sigma}^{\text{ГЗ}}}{\partial t} = D_{\text{ГЗ}} \frac{\partial^2 X_{\text{B}}^{\text{ГЗ}}}{\partial z^2} + \frac{2}{\delta} D \frac{\partial X_{\text{B}}}{\partial y}\Big|_{y=\partial/2} \quad (26)$$

Используя те же приближения, что и в модели Фишера:

- стационарный режим диффузии в границе зерна;
- диффузия в объеме описывается уравнением для диффузии с источником постоянной концентрации;
- ширина границы зерна мала

$$\frac{\partial^2 X_{\text{B}}^{\text{ГЗ}}}{\partial z^2} - \frac{2\sqrt{\pi D t}}{\delta D_{\text{ГЗ}}} F^{-1}(X_{\Sigma}^{\text{ГЗ}}) = 0 \quad (27)$$

Граничные условия, можно выбирать как и прежде: для аналитического решения:

$$\begin{cases} X_{\Sigma}^{\text{ГЗ}}(y = 0, t) = X_{max}^{\text{ГЗ}} \\ \frac{\partial X_B^{\text{ГЗ}}}{\partial z}\left(X_B^{\text{ГЗ}} = 0\right) = 0 \end{cases} \quad (28)$$

а для численных решений удобнее подход, рассмотренный выше.

Возвращаясь к системе Al-Cu, как это было сделано в предыдущей главе, можно опять обратиться к комплексам типа A_2B (Al_2Cu) и сделаем приближение о малости концентрации свободных атомов Cu как в границе зерна ($X_{Cu(\text{ГЗ})}$), так и в объеме ($X_{Cu(\text{об})}$). При этом концентрация атомов Cu, связанных в комплексы ($X_{Al_2Cu(\text{ГЗ})}$), может быть велика (следовательно, может быть велика и суммарная концентрация Cu в ГЗ $X_{Cu\Sigma(\text{ГЗ})}$), так как значение K может быть достаточно большим. Тогда уравнения (24)-(25) можно переписать как:

$$X_{Cu} = \frac{X_{Cu(\text{ГЗ})}}{2b} \cdot \left(1 + \sqrt{1 + 4KX_{Cu(\text{ГЗ})}}\right) \quad (29)$$

$$X_{Al_2Cu(\text{ГЗ})} = 1 - X_{Cu(\text{ГЗ})} - \frac{1}{\left(1+\sqrt{1+4KX_{Cu(\text{ГЗ})}}\right)} \quad (30)$$

$$X_{Cu(\text{ГЗ})\Sigma} = \frac{X_{Cu(\text{ГЗ})} + X_{Al_2Cu(\text{ГЗ})}}{1 + 2X_{Al_2Cu(\text{ГЗ})}} \qquad (31)$$

Из этих уравнений видно удобство выбора в качестве переменной доля свободных атомов на ГЗ $X_{B\text{ГЗ}}$.

Результаты расчета представлены на рисунке 10 в естественных и полулогарифмических координатах.

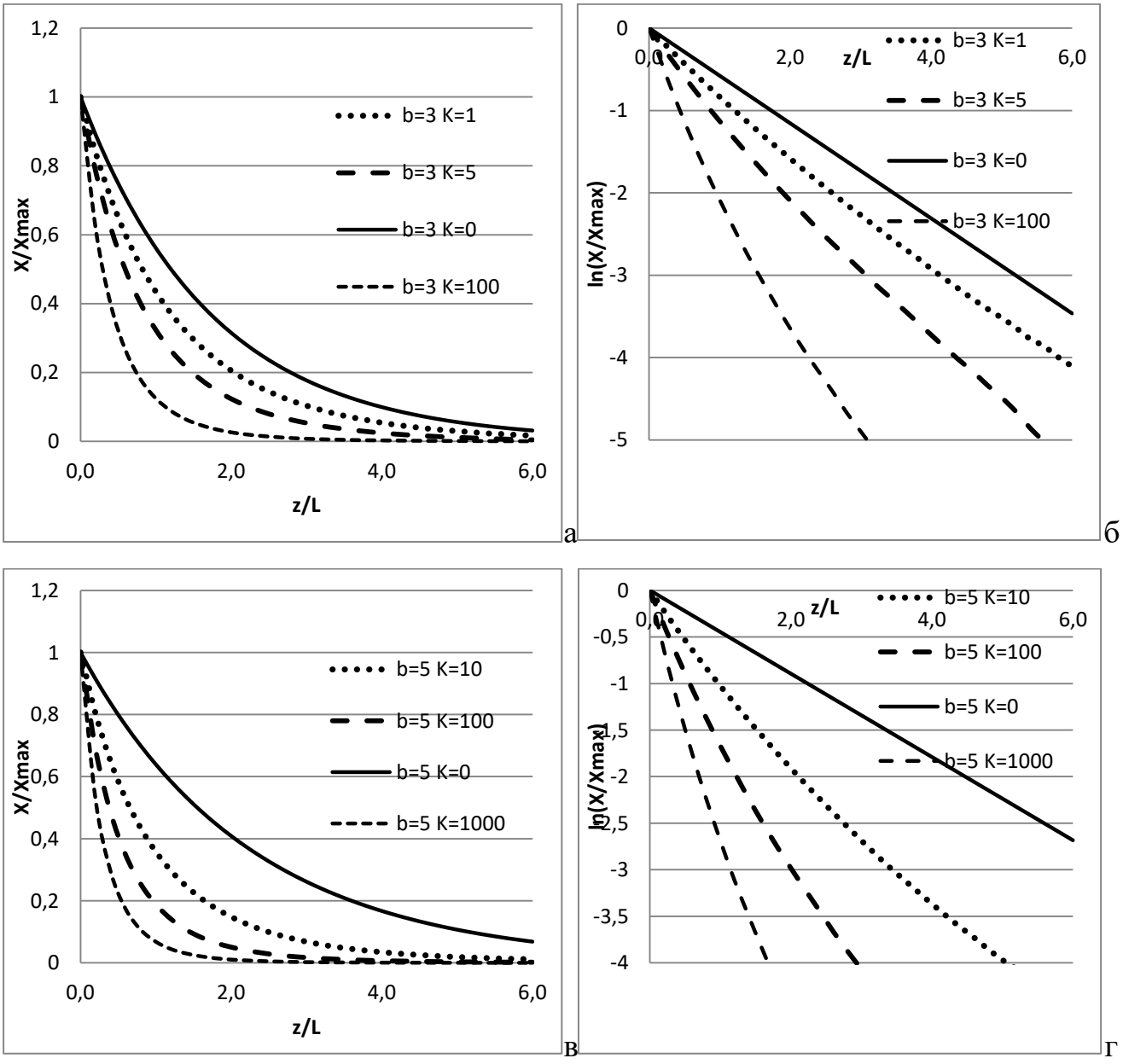


Рисунок 10 – Результаты расчета концентрационных профилей ЗГД с учетом комплексов A_2B в естественных (а,в) и полулогарифмических (б,г) координатах для *b*=3 (а,б) и *b*=5 (в,г) и разных значений *K*.

Основным результатом проведенных расчетов является замедление массопереноса через границу зерна, за счет образования комплексов. Этот эффект вполне очевиден, и эффект тем более значим, чем больше константа равновесия K.

Построенный графики в логарифмических координатах наглядно демонстрируют насколько сложно по виду профиля увидеть искривление, при том, что выбранная шкала по оси ординат обеспечивает изменение концентрации до 50 раз. Естественно, что такое падение общей концентрации обычно не фиксируется (если речь не идет о системах с полной растворимостью, или об использовании метода радиоактивных изотопов).

Из-за ограниченной растворимости для исследований со значимыми концентрациями диффузанта удобным к использованию является только Cu в Al, результаты которых приведены в разделе 3.4. Экспериментальные исследования диффузии проводили методом микроренгеноспектрального анализа и химического травления на диффузионных парах, приготовленных методом электрохимического нанесения. Сравнение изображений, полученных с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии представлено на Рисунке 11.

Исследования для этой системы проводили в температурном диапазоне от 300 до 400 °C. Определенные значения тройных произведений ЗГД представлены в таблице 3.

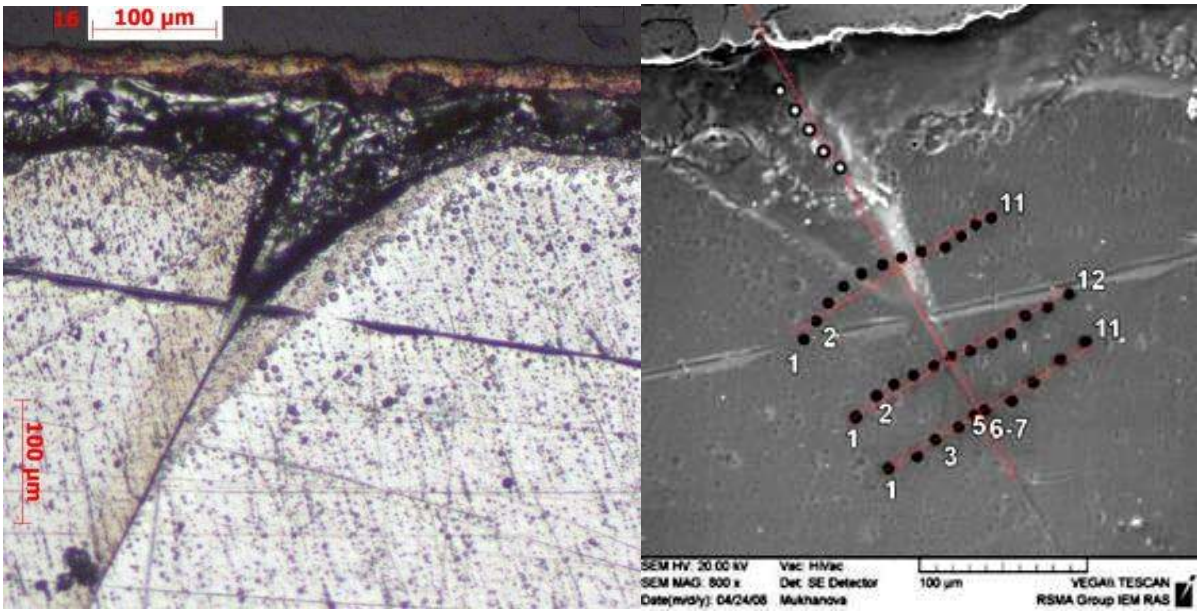
Таблица 3 – Результаты исследований зернограничной диффузии Cu в чистом Al

T, °C	Количество профилей	$\ln(s\delta D_{ГЗ})$	$s\delta D_{ГЗ}$, м^3/с
400	18	-42,4 ± 0,4	$2{,}6\times10^{-19}$… $3{,}7\times10^{-19}$… $5{,}3\times10^{-19}$
350	18	-43,8 ± 0,3	$6{,}4\times10^{-20}$… $9{,}0\times10^{-20}$… $1{,}3\times10^{-19}$
300	7	-45,4 ± 0,4	$1{,}3\times10^{-20}$… $1{,}8\times10^{-20}$… $2{,}6\times10^{-20}$

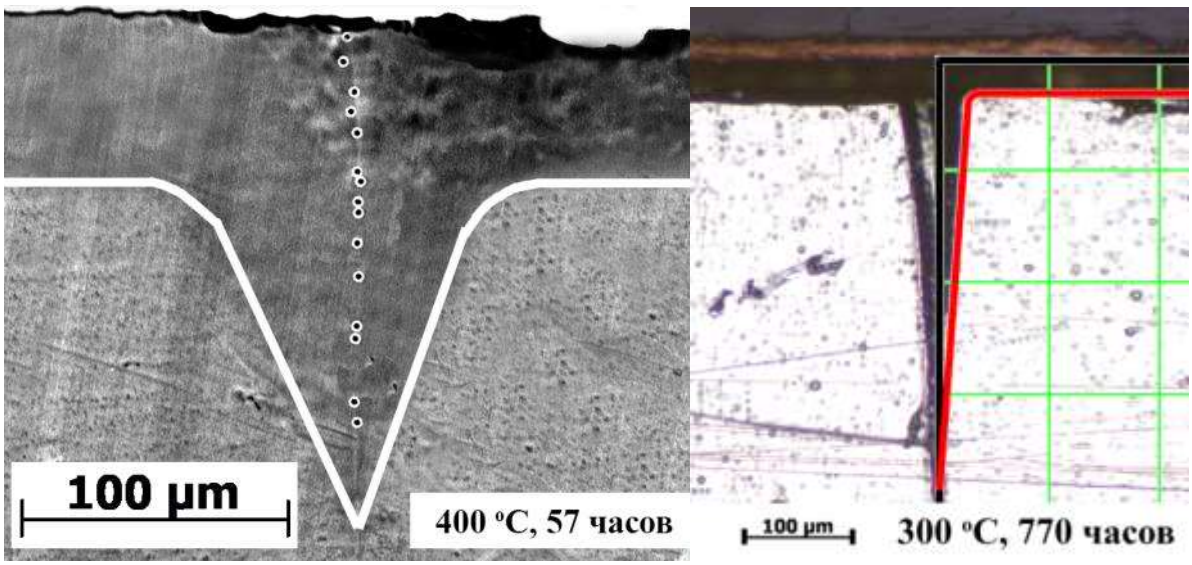
Температурная зависимость тройного произведения ЗГД для меди в алюминии может быть записана как

$$s\delta D_{ГЗ}\,(\text{Cu в } Al) = 1{,}2\times10^{-11}\times exp\left(-\frac{97000}{RT}\right)\ \text{м}^3/\text{с}$$

Сильную адсорбцию в системе подтверждает тот факт, что в сплавах, предварительно легированных медью, ($Al-0{,}25\%Cu$ и $Al-0{,}5\%Cu$), то при всех температурах отжигов в интервале от 300 °С до 400 °С и временах от 85 до 1010 часов не удалось обнаружить устойчивой ЗГД и образования диффузионных клиньев.



а б



в г

Рисунок 11 – Изоконцентрационные профили, полученные путем химического травления диффузионной зоны Cu в Al. Точками показаны области локального анализа. Отжиги: 350 °С, 103 часа (а, б); 400 °С, 57 часов (в); 300 °С в течение 770 часов (г).

В сплавах с $Al-0{,}25\%Cu$ было обнаружено всего 5 областей вытравленной диффузионной зоны вдоль ГЗ. Концентрационные профили представлены на рисунке 12, а сравнение параметров ЗГД с диффузией других элементов в Al представлено на рисунке 13.

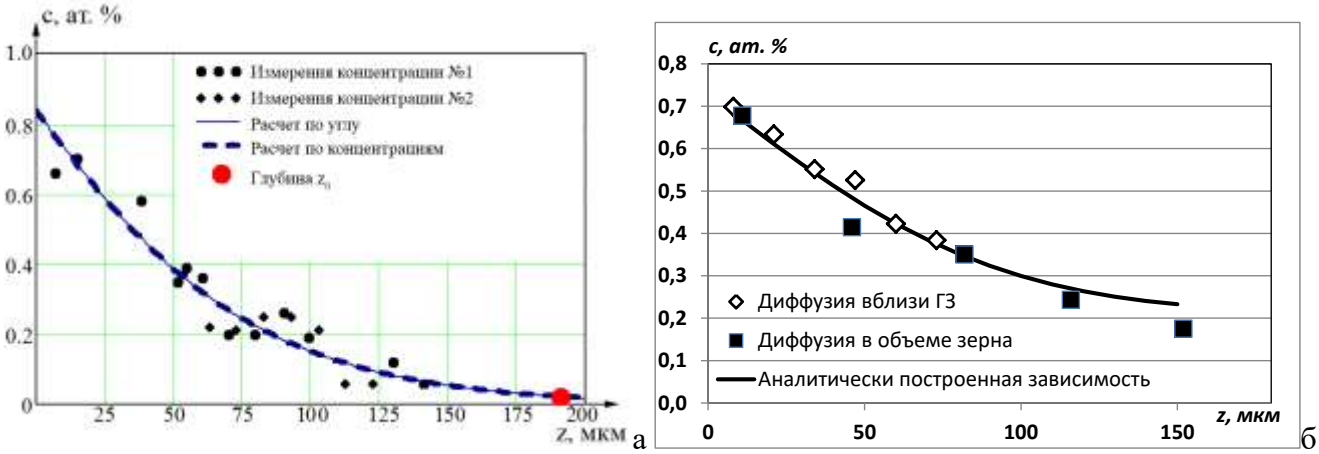


Рисунок 12 – Концентрационные профили Cu в Al 400 ^{o}C, 57 часов (а), и сравнение концентрационных профилей вблизи ГЗ и в объеме зерна на образце $Al-0{,}5\%Cu$ после диффузионного отжига при температуре при 400 оС в течение 350 часов.

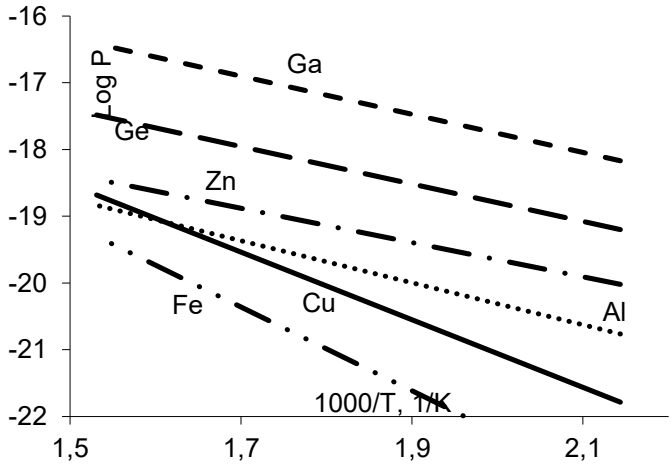


Рисунок 13 – Температурная зависимость тройных произведений ЗГД для Al.

Расчет для сплавов Al +0.5% Cu подтвердил, что концентрационный профиль ЗГД практически не отличается от профиля объемной диффузии. Полученные значения тройных произведений ЗГД лежат значительно ниже, чем значения для таких элементов как Ga, Ge, Zn, а значение эффективной энергии

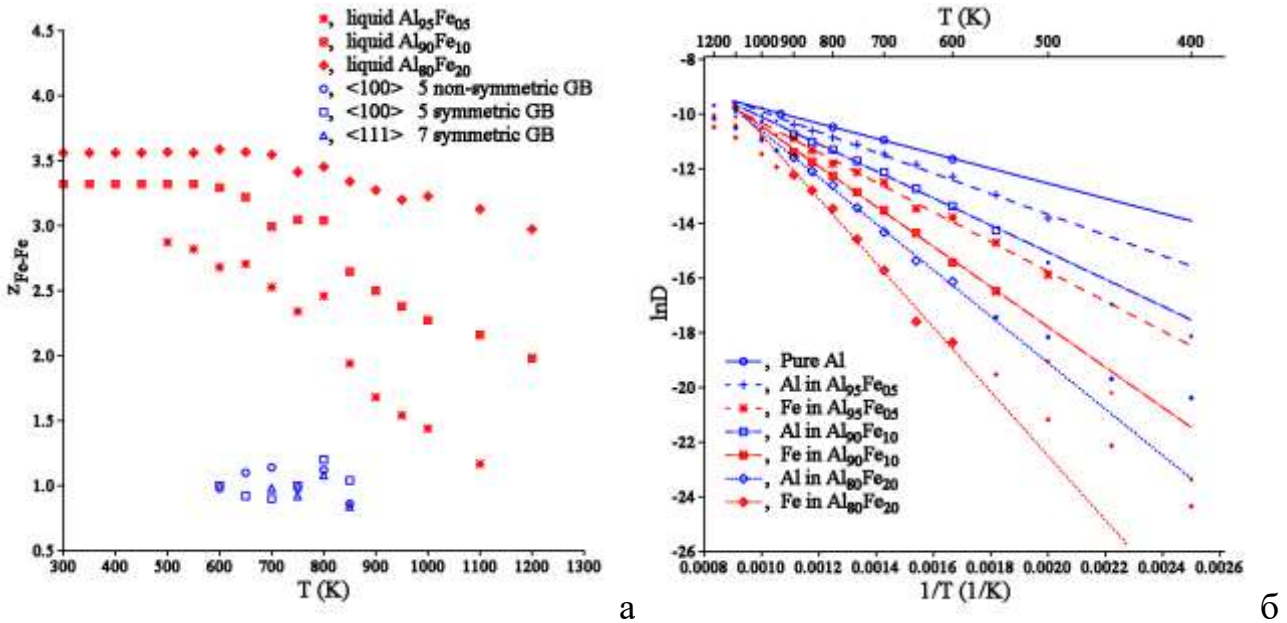
активации существенно больше. Оба результата укладываются в развитую концепцию комплексообразования и влияния комплексообразования на ЗГД, так как если вклад атомарной адсорбции в эффективную энергию активации всегда приводит к понижению значения энергии активации (как следствие отрицательного значения энергии адсорбции), то комплексообразование действует в противоположную сторону.

В системе Al-Fe также можно предположить склонность к комплексообразованию. Экспериментальные данные показали существенно более медленную зернограничную диффузию, чем в других системах на основе Al (показано на рисунке 13).

В разделе 3.5 представлены данные исследований методами компьютерного моделирования, где показано, что диффузионные процессы в системе Al-Fe существенно замедляются с увеличением концентрации Fe. Компьютерное моделирование проводили на системах с границами зерен, в объеме кристалла, а также в жидкости с использованием единого многочастичного потенциала, так что результаты можно сравнивать. Для жидких растворов было показано, что введение железа существенно замедляет диффузию и Al, и Fe, а распределение атомов Fe далеко от случайного. На рисунке 14 представлены зависимости от температуры и концентрации координационного числа $Z_{Fe\text{-}Fe}$ и коэффициентов диффузии компонентов для жидких расплавов Al-Fe. Кроме того, приведены значения $Z_{Fe\text{-}Fe}$ разного типа границ, содержащих 2,5 % ат. Fe. Для жидких расплавов при охлаждении, координационное число стремится значениям больше 3. С учетом координационного числа 12, это означает, что соотношение приближается составу химического соединения $Al_{13}Fe_4$ (для него $Z_{Fe\text{-}Fe}\approx4$). Что касается границы зерна, то среднее значение $Z_{Fe\text{-}Fe}\approx1$), что примерно в 5 раз превышает величину при случайном распределении.

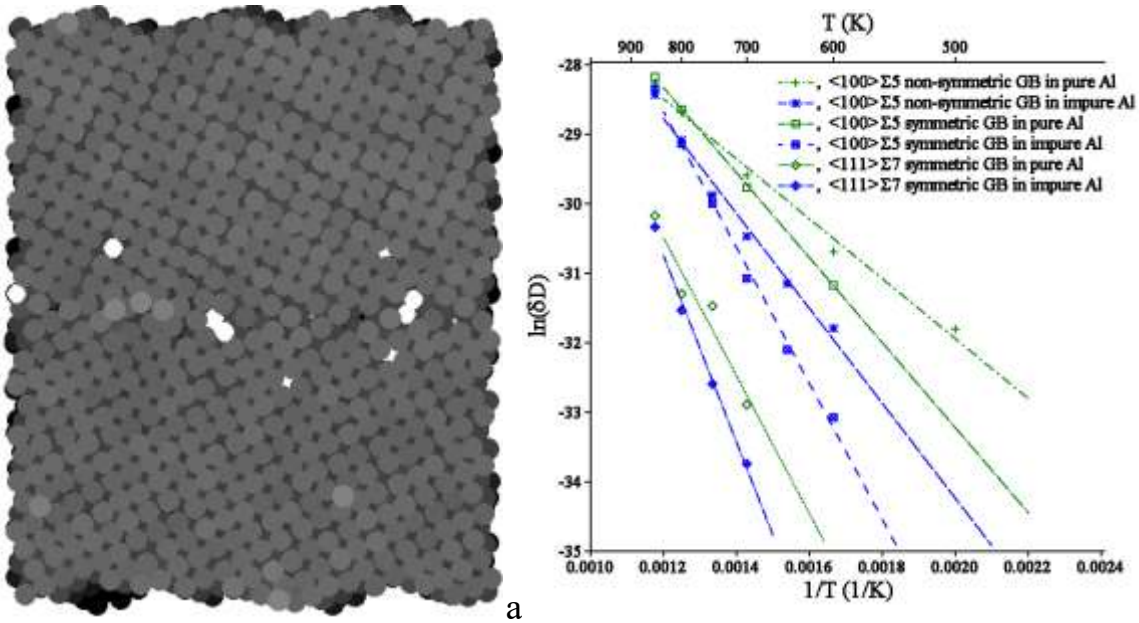
Этот результат хорошо согласуется с предложенным представлением о комплексообразовании. Анализ результатов компьютерного моделирования диффузии позволил даже зафиксировать характер неслучайного распределения

атомов Fe по границам зерен (представлено на рисунке 15) и значимое замедление диффузии Al при введении 2,5 ат.% Fe.



а б

Рисунок 14 – Температурная зависимость координационного числа $Z_{Fe\text{-}Fe}$ (а) для жидких расплавов Al-Fe и для границ зерен и температурная зависимость коэффициентов диффузии Al и Fe в жидких расплавах.



а б

Рисунок 15 – Атомные комплексы Fe на ГЗ Al <100> (а) и эффект замедления ЗГД (б).

На рисунке 16 представлены результаты компьютерного моделирования ЗГД. Значения сходятся по порядку величины с экспериментальными данными, однако расходятся по энергиям активации (100-120 кДж/моль для экспериментальных данных, и 60-90 кДж/моль для данных компьютерного моделирования). Но, следует учесть, что в компьютерном моделировании определяется только двойное произведение ЗГД. Факт же резкого увеличения энергии активации при наличии Fe можно считать подтвержденным.

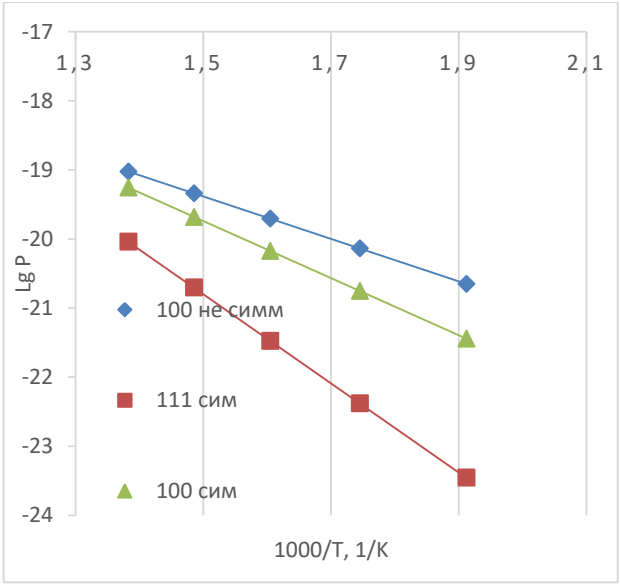


Рисунок 16 – Значения двойных произведений полученные методом компьютерного моделирования для зернограничной диффузии Fe в Al.

Качество выбранного потенциала подтверждено тем фактом, что расчет энергии активации объемной диффузии с использованием энергии образования вакансий и энергии их миграции дал очень хорошее предсказание с экспериментальными данными по объемной диффузии, что представлено в Таблице 4 .

Таблица 4 – сравнение данных моделирования по энергиям (в эВ/атом) с экспериментальными данными.

Матрица	E_f, эВ/атом	E_m	E_f+ E_m,	E_A	ссылка
Al в Al+Fe	0,75	0,74	1,49	1,28	[15]
Fe в Al+Fe	0,75	1,3	2,05	2,29	[16]

Модель комплексообразования была также применена для описания изотерм поверхностного натяжения, полученных для систем на Cu-Co и Cu-Fe, которые показывают наличие максимума [17]. Для этого в разделе 3.6 рассмотрено образование комплекса типа B_2. Изотерму адсорбции строили с использованием двух уравнений

$$b = \frac{X_A X_{ВГЗ}}{X_{АГЗ} X_B} \quad K = \frac{X_{(B_2)ГЗ}}{(X_{ВГЗ})^2} \tag{32}$$

А также уравнений связи $X_A + X_B = 1$ и $X_{АГЗ} + X_{ВГЗ} + X_{B_2ГЗ} = 1$

Все концентрации можно выразить через долю свободных атомов В

$$X_{АГЗ} = 1 - X_{ВГЗ} - X_{B_2ГЗ} = 1 - X_{ВГЗ} - K(X_{ВГЗ})^2 \tag{33}$$

$$X_{(B_2)ГЗ} = K(X_{ВГЗ})^2 \tag{34}$$

$$U = \frac{X_B}{1 - X_B} = \frac{X_{ВГЗ}}{b} * \frac{1}{1 - X_{ВГЗ} - K(X_{ВГЗ})^2} \tag{35}$$

Суммарная концентрация атомов В на границе в этом случае

$$X_{Cu\Sigma(ГЗ)} = \frac{2N_{B_2(ГЗ)} + N_{B(ГЗ)}}{N_{B(ГЗ)} + N_{A(ГЗ)} + 2N_{B_2(ГЗ)}} = \frac{2X_{B_2(ГЗ)} + X_{B(ГЗ)}}{1 + X_{B_2(ГЗ)}}. \tag{36}$$

Далее, используя уравнение Гиббса, получена изотерма поверхностного натяжения. Результаты расчетов представлены на рисунке 17. Видно, что при b<1 можно качественно описать ход кривой.

Для положительных значений коэффициента обогащения кривая общей концентрации характеризуется наличием точки перегиба, чем отличается от изотермы Лангмюра – МакЛина и аналогична изотерме Фаулера, с положительными значениями параметра β. Типичный вид изотерм представлен на рисунке 18.

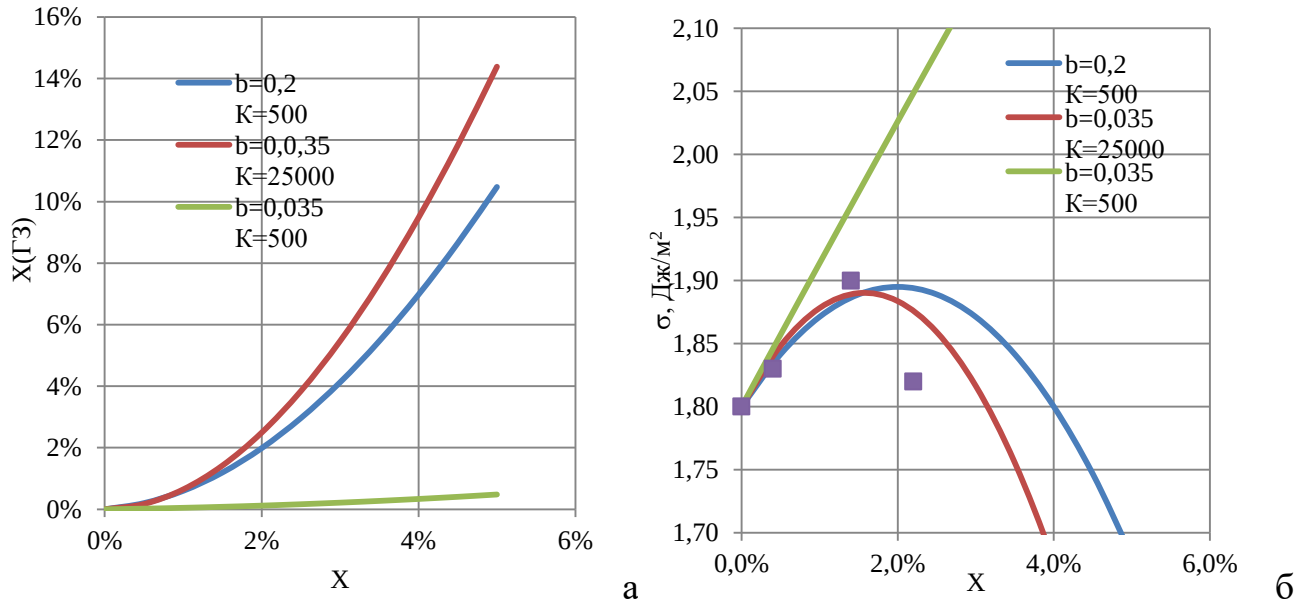


Рисунок 17 – Изотермы адсорбции (а) и поверхностного натяжения (б) для адсорбции в виде комплексов B_2 с разным значением параметров b и K.

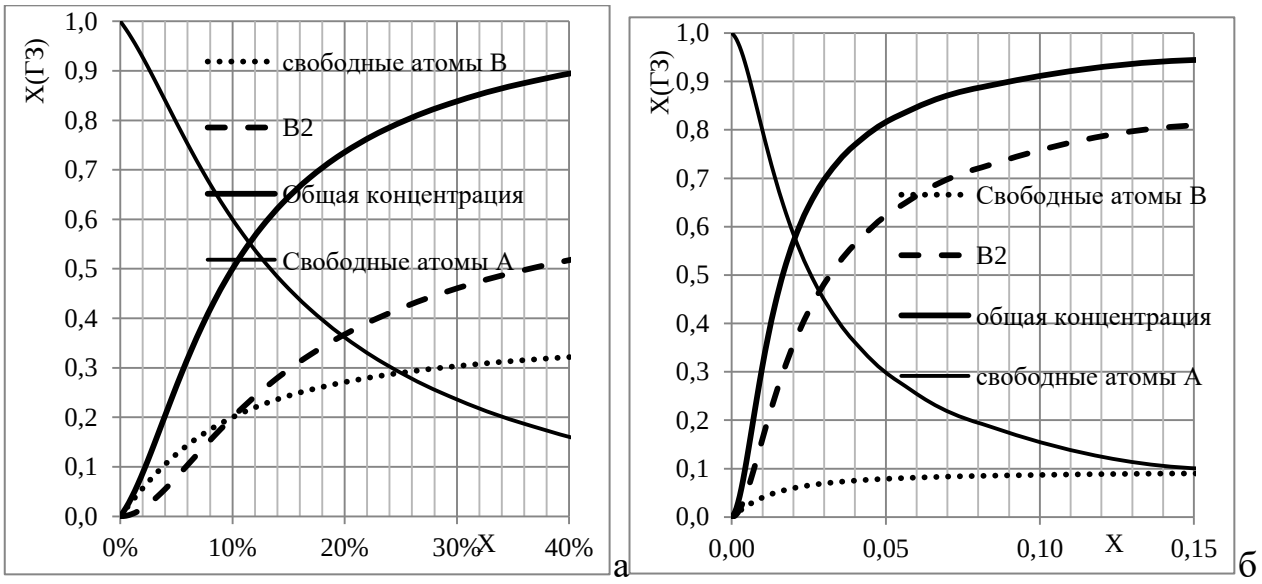


Рисунок 18 – Концентрации свободных атомов B и A, концентрация комплексов B_2 и суммарная концентрация вещества B на границе зерна при b =3 и K=5 (а); b =5 и K=100(б).

Такое описание взаимодействия между атомами может предсказать и эффект наличия третьих примесей, что показано в разделах 3.7 и 3.8. Чаще всего примесями являются элементы с сильным взаимодействием с матрицей (например, сера или фосфор). Соответственно, атомы примеси, адсорбированные на ГЗ могут выступать как ловушки, даже в случае самодиффузии.

Действительно, анализ литературных данных показывает что наличие примесей резко замедляет ЗГД и для самодиффузии меди эффект составляет 2-3 раза, а для никеля – до 10 раз [18, 19].

Если же примесь имеет положительную энергию взаимодействия, то эффект замедления может быть описан простой геометрической моделью «отравленных» мест. Для ее количественной интерпретации предложено рассмотреть случай, когда отталкивание настолько сильное, что атомы диффузанта не занимают места вокруг атома примеси. В качестве примера рассмотрено влияние железа на диффузию серебра в меди, так как железа с серебром абсолютно нерастворимы ни в твердом, ни в жидком состоянии.

Получено, что соотношение тройных произведений для легированного и нелегированного сплава будет:

$$\frac{P(\text{сплав})}{P} = (1 - Z * \mathrm{X}_{Fe}{}^{\text{ГЗ}})^2 = 0{,}74 \qquad (37)$$

что близко к экспериментальным результатам.

В четвертой главе представлен алгоритм анализа систем для предсказания поведения с точки зрения зернограничной диффузии при значительных концентрациях. Для двухкомпонентных систем он может быть сведен к анализу фазовых диаграмм.

1. Сильное или слабое химическое взаимодействие выявляется сравнением энергии взаимодействия с членом $T\Delta S_{\text{см}}$, где $\Delta S_{\text{см}}$ – энтропия смешения идеального раствора по крайней мере для систем с одинаковыми типами решеток. Полная растворимость соответствует малой энергии взаимодействия. Если энергия взаимодействия разнородных атомов положительна, то химических соединений нет, а если отрицательна – то будет образование промежуточных фаз. Положительные отклонения от идеальности приводят к замедлению ЗГД, в рамках предложенного описания с моделью Фаулера.

2. Выявление положительной или отрицательной адсорбции. Взаимодействие с диффундирующего элемента с границей зерна.

Рассматривается возрастание/убывание температуры замерзания с введением второго (диффундирующего) элемента. Следует ожидать сильного отличия коэффициента обогащения от 1 в случае сильного изменения температуры. При коэффициенте обогащения менее 1/3 (конкретный порог зависит от уровня предельной концентрации) существенным становится вклад дополнительной движущей (тормозящей) силы, связанной с градиентом поверхностной энергии. Вместо обычного уравнения Фика для такой задачи следует рассматривать модифицированное уравнение в виде:

$$\frac{\partial C_{\text{ГЗ}}}{\partial t} = D_{\text{ГЗ}} div\left\{\frac{\partial C_{\text{ГЗ}}}{\partial z} - \frac{C_{\text{ГЗ}} f}{RT}\frac{\partial \sigma}{\partial z}\right\} - \frac{2}{\delta} D j_y\Big|_{y=\frac{\delta}{2}} \quad (38)$$

Вкладом дополнительного члена можно пренебречь, если адсорбция положительна и если концентрации очень малы.

3. Положительная адсорбция. Положительные отклонения от идеальности. Расслоение.

Для систем с положительной адсорбцией значимым фактором становится тип взаимодействия между диффундирующим элементом и матрицей, в которой сформирована граница зерна.

Простая эвтектическая диаграмма – признак наличия сильных положительных отклонений от идеальности в объеме в твердом состоянии. Адсорбцию в таких системах можно описать в виде простой атомарной адсорбции по Лангмюру-МакЛину, которая при малых концентрациях приводит к решению Фишера –Гиббса, а при больших будет наблюдаться существенное замедление адсорбции из-за эффекта насыщения. Наличие неоднородности границ зерен ослабляют этот эффект.

4. Положительная адсорбция. Сильное отрицательное взаимодействие. Наличие промежуточных фаз.

Системы с очень малой растворимостью и промежуточными фазами на фазовой диаграмме, характеризуются отрицательной энергией взаимодействия.

Примерами таких систем являются Fe-Al и Cu-Al (со стороны Al), Ce и Nd в Ni (со стороны Ni). В этих системах можно предположить образование комплексов типа A_mB_n: Al_3Fe, Al_2Cu, Ni_5Nd and Ni_5Ce. Разработанная модель предполагает, что связанные в комплекс атомы как матрицы, так и диффузанта теряют свою подвижность и выпадают из диффузионного процесса. Форма комплекса, и величина константы равновесия процесса его образования в границе зерна являются параметрами модели. Для каждого типа комплекса можно построить выражение для числа свободных атомов на границе зерна и для общего количества атомов на ГЗ. Эффект приводит к резкому замедлению проникновения диффузанта по границе зерна не смотря на положительную адсорбцию.

5. Эффект взаимодействия с примесями или легирующими компонентами.

Наличие примесей или заранее введенных легирующих компонентов может изменить существенно скорость диффузии по границам зерен в зависимости от типа их взаимодействия. Имеющиеся данные показывают, что эффект может быть:

не значительным (добавление Co и Fe в Cu практически не влияют на диффузию Ni), если примесь не влияет на диффундирующий элемент;

значительно ускорять процесс (Cu в Al ускоряет диффузию Fe), если легирующий элемент занимает те же адсорбционные места, что и диффундирующий элемент выталкивая его на места с меньшей энергией адсорбции и более быстрой диффузией;

значительно замедление диффузии, за счет эффекта образования комплексов с примесью (самодиффузия меди, диффузия Ni в Cu), аналогично случаю комплексообразования в двухкомпонентных системах.

замедление диффузии (добавление Fe в Cu замедляет диффузию Ag), если примесь склонна к сильному отталкиванию от диффундирующего элемента и формирует отравленные места, вокруг примесного атома.

Таким образом, при прогнозировании ЗГД для не разбавленных растворов следует предварительно проводить анализ самих систем. Прямое использование

параметров ЗГД полученных, например, методом радиоактивных изотопов должно сопровождаться анализом ряда сопутствующих факторов и удобно только для систем с простым эвтектическим типом диаграмм.

В заключении приведено краткий анализ проведенных исследований и сформулированы следующие выводы:

1. Разработана макроскопическая модель, описывающая различие в поведении примесей с положительной и отрицательной адсорбцией. Показано, что при положительной адсорбции дополнительная движущая сила, связанная с градиентом поверхностной энергии может не включаться в рассмотрение, тогда как при отрицательной адсорбции эта сила оказывает значительное тормозящее действие на диффузию;
2. Получено экспериментальное подтверждение разработанной модели зернограничной диффузии для случая отрицательной адсорбции для диффузии кобальта и железа в меди;
3. Разработана модель, описывающая в рамках теории ассоциированных растворов зернограничную диффузию для систем с сильным химическим взаимодействием. Показано, что учет образования ассоциатов приводит к возможности предсказания замедленной зернограничной диффузии, а также предсказывает максимально возможную зернограничную концентрацию;
4. Показано, что разработанная модель удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами по зернограничной диффузии меди и железа в алюминии и с имеющимися данными компьютерного моделирования в этих системах;
5. Сформулирован подход, объясняющий замедление диффузии при предварительном легировании или загрязнении металла матрицы. Разработанное описание дает количественную оценку эффекта замедления, в отличии от чисто качественных рассуждений, построенных ранее.
6. Разработан и реализован общий метод решения задач диффузии в квазистационарном состоянии для полубесконечной геометрии образца.

7. Разработана модель, описывающая изменения числа доступных для диффузии мест, при наличии примесей, характеризующейся значительной энергией отталкивания от атомов диффузанта;
8. Предложен алгоритм анализа характеристик системы с использованием фазовых диаграмм, для анализа возможных отклонений поведения системы при зернограничной диффузии.

Кроме того, показаны пути возможного развития теории зернограничной диффузии следует рассмотреть следующие направления, которые соответствуют идеям развития и общей теории диффузии в конденсированных телах:

- Разработка математических моделей макроскопического массопереноса с учетом нелинейных эффектов, связанных с воздействием внешних полей (например, при электромиграции), концентрационной зависимости коэффициентов диффузии и описанных здесь эффектов взаимодействия. Скорее всего, это потребует перехода от формулировки массопереноса в терминах второго закона Фика (уравнения диффузии) к формулировкам в терминах потоков (первого закона Фика или уравнений Онзагера), как это сделано в настоящей работе при анализе дополнительных движущих сил.
- Созданная модель комплексообразования должна получить свое продолжение, по аналогии с термодинамическим описанием равновесия химических процессов, методикой независимого расчета констант равновесия. На данный момент для этого не существует четких алгоритмов и данных, однако, высокая сходимость результатов компьютерного моделирования с результатами макроскопических наблюдений показывает, что компьютерное моделирование может обеспечить расчет энергий образования комплексов и пересчет их в константы равновесия соответствующих процессов. Учитывая возможности современных методов моделирования даже при температурах, отличных от 0 К, и наличие эффективных потенциалов межчастичных взаимодействий, такая работа может обеспечить получение необходимых данных.

- Необходимо ввести учет возможности фазовых переходов на границах зерен, которые наблюдаются экспериментально, правда, на данный момент они не фиксировались непосредственно в условиях диффузионного эксперимента. Следует ожидать такого эффекта по аналогии с объемной диффузией.

Список использованных источников

1. Adda, Y. La diffusion dans les solides: учебное пособие / Adda, Y. and Philibert J. – Paris: Presses Universitaires de France, 1966. – 865 с.
2. Бокштейн, Б. С. Диффузия в металлах : учебное пособие / Бокштейн, Б. С. - Москва : Металлургия, 1978. - 248 с.
3. H. Mehrer Diffusion in Solids Fundamentals : Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes : монография / H. Mehrer (Springer Series in Solid-State Sciences), 2007. – 654 с.
4. Каур, И. Диффузия по границам зерен и фаз: монография / Каур, И., Густ, В.. Пер. с англ. Б.Б. Страумала; под науч. ред. Л.С. Швиндлермана. – М.: Машиностроение, 1991. – 446 с. Kaur I., Gust W. Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion. Stuttgart: Ziegler Press, 1989. 422 p.
5. I. Kaur, Handbook of grain and interphase boundary diffusion data : справочник / I. Kaur, W.Gust and L.Kozma, Ziegler Press, 1989. – 1470 с
6. J. C. Fisher, Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion / J. C. Fisher. // J. Appl. Phys., – 1951. – vol. 22. – p. 74.
7. T. Suzuoka, Lattice and Grain Boundary Diffusion in Polycrystals / T. Suzuoka. – // Trans. Jap. Inst. Met., - 1961. – v. 2, N 1. – pp. 25-33.
8. R. T. P. Whipple, Concentration Contours in Grain Boundary Diffusion / R. T. P. Whipple // Phyl. Mag., v. 45, N 371, pp. 1225-1236, 1954.
9. G. B. Gibbs. Grain Boundary Impurity Diffusion. // Phys. Stat. Solidi. – 1966. – vol. 16, no. 1. – p. 27-29.
10. E. D. Hondros and M. P. Seah. The theory of GB Segregation in Terms of Surface Adsorption Analogues // Metallurgical Transactions. – 1977. –Т. 8A. – С. 1363-1373.
11. J.J. Burton and E.S. Machlin, Prediction of Segregation to Alloy Surfaces from Bulk Phase Diagrams. // Phys. Rev. Lett. – 1976. – Т.37. – С. 1433.
12. J. Bernardini, C. Girardeaux and A. Rolland. Experimental Evidence of Iron Segregation in Copper Grain Boundaries as Deduced from Type B Diffusion Measurements. // Defect and Diffusion Forum. – 2006. –Т. 249. – С. 161-166.
13. J.Ribbe, S. Divinski, G. Schmitz. Grain boundary diffusion of Fe in high-purity copper. // DDF. –2009. – т. 289-292. –С.211-217
14. D. Gaertner, G. Wilde, S. V. Divinski Grain boundary diffusion and segregation of ^{57}Co in high-purity copper: Radiotracer measurements in B- and C-type diffusion regimes. // Acta Materialia. – 2017. – Т. 127. – С.407-415

15.S. Dais, R. Messer, A.Seeger. // Mat. Sci., Forum. – 1987. – Vol. 15-18, p. 419
16.G. Rummel et al. // Zt. Für Metkunde. – 1995. - Vol. B86. – p. 122.
17.S. Zhevnenko. Direct Measurements of Surface Free Energy of Solid Solutions: Phase Transitions and Complexions // Topics in Catalysis. – 2018. – T. 61. – 1707–1715
18.T. Surholt and Chr. Herzig. Grain boundary self-diffusion in Cu polycrystals of different purity. // Acta Materialia. – 1997. – т. 45(9). – С. 3817–3823.
19.Divinski S., Herzig Ch., Grain Boundary Diffusion in Metals: Recent Developments // Materials Trans. – 2003. – T. 44. – C. 14-27.

Публикации автора по теме диссертации:

1. Tcherdyntsev, V., Rodin, A. The Algorithm to Predict the Grain Boundary Diffusion in Non-Dilute Metallic Systems (2023), Materials, 16(4), 1431 DOI: 10.3390/ma16041431
2. Rodin, A., Khairullin, A. Peculiarities of Fe and Ni Diffusion in Polycrystalline Cu (2023), Materials, 16(3), 922 DOI: 10.3390/ma16030922
3. Bokstein, B.S., Rodin, A.O., Smirnov, A.N. Thermodynamics of grain boundary adsorption in binary systems with limited solubility (2022) International Journal of Materials Research, 96 (10), pp. 1094-1098. DOI: 10.1515/ijmr-2005-0189
4. Кулагин В.В., Ицкович А.А., Родин А.О., Бокштейн Б.С. Влияние зернограничной сегрегации на диффузию атомов в границах зерен систем на основе меди. Деформация и разрушение материалов. 2020. № 5. С. 7-11. DOI: 10.1134/S0036029520100158
5. Rodin, A., Khairullin, A. Diffusion and segregation behavior of Fe and Co in Cu (2019) Materials Letters, 239, pp. 102-104. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.12.073
6. Itckovich, A., Mendelev, M., Rodin, A., Bokstein, B. Effect of atomic complexes formation in grain boundaries on grain boundary diffusion (2018) Defect and Diffusion Forum, 383, pp. 103-111. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.383.103
7. Itckovich, A., Mendelev, M., Rodin, A., Bokstein, B. Computer modeling of atomic clusters formation in grain boundaries (2017) Reviews on Advanced Materials Science, 52 (1-2), pp. 1-4.
8. Zhevnenko, S., Rodin, A., Smirnov, A. Surface phase transition in Cu-Fe solid solutions (2016) Materials Letters, 178, pp. 1-4. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.166
9. Rodin, A., Dolgopolov, N., Pomadchik, A. Concentration dependence of grain boundary diffusion (2016) Defect and Diffusion Forum, 369, pp. 1-5. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.369.1
10. Rodin, A., Khairullin, A. Ni grain boundary diffusion in Cu-Co alloys (2015) Defect and Diffusion Forum, 363, pp. 130-132. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.363.130

11. Rodin, A., Prokoshkina, D., Itckovitch, A., Dolgopolov, N. About the formation of the supersaturated solid solutions by diffusion process (2015) Defect and Diffusion Forum, 363, pp. 35-39. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.363.35
12. Itckovich, A.A., Bokstein, B.S., Rodin, A.O. Bulk and grain boundary diffusion of Co in Cu (2014) Materials Letters, 135, pp. 241-245. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.07.140
13. Rodin, A., Dolgopolov, N. Concentration dependence of grain boundary diffusion (2014) Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2014, MS and T 2014, 3, pp. 1867-1872.
14. Bokstein, B., Rodin, A. Surface tension gradient as additional driving force for grain boundary diffusion. Equilibrium and non-equilibrium cases (2013) Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 35 (9), pp. 1223-1230.
15. Клингер Л., Бокштейн Б.С., Родин А.О. Модель зернограничной сегрегации в системах с ограниченной растворимостью и химическими соединениями Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2012. № 1. С. 38-40. Klinger, L., Bokshtein, B., Rodin, A. Grain-boundary segregation in systems with limited solubility and chemical compounds (2012) Steel in Translation, 42 (1), pp. 22-24. DOI: 10.3103/S0967091212010081
16. Прокошкина Д.С., Родин А.О., Есин В.А. Объемная диффузия железа в меди. Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 6. С. 615. DOI: 10.1134/S0031918X12030106
17. Rodin, A., Dolgopolov, N., Kryukov, S. Grain boundary diffusion. Effect of segregation or concentration dependence of diffusivity (2012) Defect and Diffusion Forum, 323-325, pp. 165-170. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.323-325.165
18. Prokoshkina, D., Rodin, A., Esin, V. About Fe diffusion in Cu (2012) Defect and Diffusion Forum, 323-325, pp. 171-176. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.323-325.171
19. Esin, V., Bokstein, B., Rodin, A. Concentration profiles for grain boundary diffusion in B-regime with regard to the formation of atomic complexes in grain boundary

(2011) Defect and Diffusion Forum, 309-310, pp. 29-38. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.309-310.29

20. Rodin, A., Dolgopolov, N., Simanov, A., Zaytseva, A. Cu GB diffusion in Al. effect of alloying by Cu and Ce (2011) Defect and Diffusion Forum, 309-310, pp. 73-78. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.309-310.73
21. Mendelev, M.I., Rodin, A.O., Bokstein, B.S. Computer simulation of Fe diffusion in liquid Al and along Al grain boundaries (2011) Defect and Diffusion Forum, 309-310, pp. 223-230. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.309-310.223
22. Бокштейн Б.С., Есин В.А., Родин А.О. Новая модель зернограничной сегрегации с образованием в границе зерна атомных комплексов Физика металлов и металловедение. 2010. Т. 109. № 4. С. 344-350.
23. Dolgopolov, N., Rodin, A., Simanov, A., Gontar, I. Cu Diffusion along Al grain boundaries (2009) Polish Journal of Chemistry, 83 (8), pp. 1507-1513.
24. Bokstein, B., Rodin, A. Concentration phase transition associated with grain boundary segregation in systems with restricted solubility (2009) International Journal of Materials Research, 100 (4), pp. 522-524. DOI: 10.3139/146.110076
25. Долгополов Н.А., Родин А.О., Симанов А.В., Гонтарь И.В. Диффузия меди по границам зерен алюминия Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2009. № 2. С. 54-58.
26. Mendelev, M.I., Rodin, A.O., Bokstein, B.S. Computer simulation of diffusion in dilute Al-Fe alloys (2009) Defect and Diffusion Forum, 289-292, pp. 733-740. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.289-292.733
27. Dolgopolov, N., Rodin, A., Simanov, A., Gontar, I. Cu diffusion along Al grain boundaries (2008) Materials Letters, 62 (30), pp. 4477-4479. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.07.059
28. Bokstein, B., Rodin, A., Smirnov, A., Beke, D., Straumal, B., Straumal, B., Nechaev, Yu. Retardation effect of grain boundary segregation on grain boundary diffusion (2006) Defect and Diffusion Forum, 249, pp. 167-172. DOI: 10.4028/3-908451-17-5.167

29. Bokstein, B.S., Rodin, A.O., Smirnov, A.N. Thermodynamics of grain boundary adsorption in binary systems with limited solubility (2005) Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques, 96 (10), pp. 1094-1098. DOI: 10.3139/146.101145
30. Bokstein, B.S., Rodin, A.O., Smirnov, A.N. Connection between Fe grain boundary segregation in Al and phase formation in the bulk (2004) Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques, 95 (10), pp. 953-955. DOI: 10.3139/146.018038
31. Bokstein, B.S., Razumeiko, B.G., Rodin, A.O. On equilibrium and stationary coefficients of grain boundary segregation (2003) Defect and Diffusion Forum, 216-217, pp. 231-240. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ddf.216-217.231
32. Astakhov, M., Bokstein, B., Rodin, A., Sinyaev, M. Mössbauer investigation of Fe segregation in Al (1998) Materials Letters, 36 (5-6), pp. 303-307.
33. Астахов М., Бокштейн Б., Родин А., Синяев М. Зернограничная диффузия Fe в сверхчистом алюминии. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 1998. Т. 33. С. 9.
34. Bokstein, B.S., Ostrovksy, A.S., Rodin, A.O. Grain boundary inhomogeneity and grain boundary heterodiffusion (1995) Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties, 72 (4), pp. 829-836. DOI: 10.1080/01418619508239937