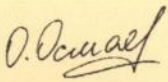
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

ОСМАЄВ ОЛЕГ АДАНІЙОВИЧ



УДК 539.219.3

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗЕРНОМЕЖОВОЇ СЕГРЕГАЦІЇ ДОМІШКИ У ПОЛІКРИСТАЛАХ В УМОВАХ МАСОПЕРЕНОСУ, ВИЗНАЧАЄМОГО КОМПЛЕКСАМИ

01.04.02 - "теоретична фізика"

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ХАРКІВ-1997

530.1

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00751746 (U)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Харківському державному університеті

Наукові керівники: Доктор фізико-математичних наук, професор,
член-кореспондент НАН України,
Слезов Віталій Валентинович,
ННЦ Харківський фізико-технічний інститут,
начальник відділу ІТФ.

Доктор фізико-математичних наук,
професор, ***Адаменко Ігор Миколайович,***
Харківський державний університет,
професор.

Офіційні опоненти: Доктор фізико-математичних наук,
Слюсаренко Юрій Вікторович,
ННЦ Харківський фізико-технічний інститут,
провідний науковий співробітник ІТФ.

Доктор фізіко-математичних наук,
Яновський Володимир Володимирович,
Інститут монокристалів НАН України,
начальник відділу.

Провідна установа: Фізико-технічний інститут низьких температур
НАН України, м. Харків, відділ фізики реальних
кристалів.

Захист відбудеться "17 грудня 1997 р. о 14 год.
на засіданні спеціалізованої ради Д.64.169.01 при Інституті
монокристалів НАН України (310001, Харків, пр. Леніна, 60).
Автореферат розісланий "15" листопада 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат технічних наук *Атрощенко Л.В.*

АВ-38.807

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Відомо, що численні властивості полікристалічних матеріалів визначаються присутністю домішки в міжзеренній межі та її можливістю зосереджуватися там, дифундуючи з тіла зерна. Утворення концентрованого розчину домішки на межі і винекнення зерномежових преципітатів приводить до погіршення властивостей матеріалу і з'являється однією з причин відпускної крихкості конструкційних матеріалів (сплавів). До інших причин можна віднести виділення спеціальних карбідів на межі зерен.

Проблема охрупчування сталей при відпуску притягує до себе пильну увагу вже дуже давно. Це зв'язано з тим фактом, що матеріалом, з якого складені основні знаряддя виробництва є залізо та його сплави. Незважаючи на те, що досягнуто великих успіхів як в утворенні нових сталей і сплавів, так і поліпшенні вже існуючих, фізичні основи відпускної крихкості у всіх деталях ще не цілком зрозумілі. Особливо це стосується різних теоретичних питань, зв'язаних з відпускною крихкістю, зокрема з сегрегацією на межі зерен. Теорія сегрегації базується, як правило, на класичному підході Мак-Ліна, який застоссвується, коли дифузійна довжина домішки мала порівняно з характерними розмірами зерна, тобто зерно може апроксимуватися напівнескінченним середовишем. У випадку нескінченно великого зерна, коли можна застосувати теорію Мак-Ліна, зерно є джерелом домішки необмеженої потужності, рівноважна або асимптотична концентрація домішки в ньому буде такою ж, як і на початку процесу.

Проте, у випадку дрібнозернистої структури речовини або високої рухливості домішок (наприклад, в умовах опромінювання або при високій температурі), а також якщо час експлуатації матеріалу досить великий, то дифузійна довжина домішки може виявитися порівняною або значно більшою за характерні розміри зерна. Звичайно, що при

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

таких умовах (великі часи сегрегації домішок, високі температури) теор'я Мак-Ліна не справедлива.

Для того, щоб дістати більш коректний опис реального полікристалу, необхідно розглянути сегрегацію з зерна скінченних розмірів. Крім того, існують матеріали, в яких при певних умовах виникає досить багато точкових дефектів. Тому необхідно розглянути більш загальний випадок, коли масоперенос може здійснюватися як дифузією індивідуальних атомів домішки, так і атомів домішки у складі комплексу з точковим дефектом (вакансією)

У дисертаційній роботі досліджуються умови, за яких істотну роль у дифузійних процесах відіграє домішка у складі комплексу (атом домішки-вакансія).

Таким чином, теоретичний аналіз розглянутих процесів дозволяє зробити висновок, що дослідження сегрегації домішки із зерна скінченного розміру в межзереннну межу, коли масоперенос може здійснюватися як дифузією індивідуальних атомів домішки, так і атомів домішки у складі комплексу з точковим дефектом (вакансією) дуже актуальне.

Мета та основні завдання роботи.

Основною метою сучасної роботи з'являється теоретичне вивчення зерномежової сегрегації домішки в полікристалах в умовах масопереносу, що визначається комплексами, для зерен скінченного розміру, коли дифузійна довжина домішки порівняна або значно більше характерних розмірів зерна. Цей випадок є актуальним для дрібнодисперсних матеріалів, а також при тривалій експлуатації, або при високих температурах. Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі основні задачі:

1. Формулювання замкнутої системи дифузійних рівнянь, що описують зміну концентрацій вакансій за часом і атомів домішки і комплексів, з відповідними початковими і умовами на межі.
2. Розгляд існуючої в системі ієрархії часів. Доказ того, що ієрархія часів дозволяє спрощувати з достатньою точністю систему дифузійних рівнянь. Визначити систему редукованих рівнянь для концентрації домішки.
3. Дослідження сегрегації домішки в межі зерен як із зерна з плоскопаралельними межами, так і в більш реалістичному випадку - із зерен сферичної та циліндричної форми, при використанні редукованих рівнянь.

4. Дослідження сегрегації домішки (як вільних атомів, так і в складі комплексів) із зерна скінченного розміру в міжзеренну межу, вважаючи, що основні процеси протікають у коломежовій області, тобто коли лімітуючим процесом з'являється вбудування домішки в межу зерна.

Наукова новизна.

У дисертаційній роботі досліджена сегрегація домішки на межі зерен у полікристалах при домінуючому масопереносі комплексами (атом домішки-вакансія), коли дифузійна довжина домішки порівняна або значно перевищує характерні лінійні розміри зерна.

Вперше з повної системи дифузійних рівнянь для визначення концентрації вакансій, атомів домішки і комплексів з достатньою точністю знайдено редуковане рівняння для домішки з ефективним коефіцієнтом дифузії, в яке входять з різною вагою коефіцієнти дифузії домішки та комплексів.

Вперше з врахуванням масопереносу (дифузії) комплексами знайдено алгебраїчне рівняння, що описує сегрегацію домішки у межу в будь-який момент часу, коли відомі коефіцієнти дифузії домішки і комплексів, для довільного зв'язку концентрації домішки навколо межі зерна і в межі зерна.

Вперше знайдена концентрація домішки в межі і профіль концентрації домішки в зерні як функції часу для зерен плоскопаралельної, сферичної та циліндричної форми з врахуванням дифузії комплексів у випадку слабкого розчину.

Вперше розглянута кінетика зерномежової сегрегації домішки з врахуванням комплексів із зерна скінченного розміру у випадку, коли підведення речовини до межі зерна є дуже швидким процесом порівняно з вбудуванням домішки в межу, що відіграє суттєву роль для дрібнозернистих матеріалів або при досить високих температурах.

Практична цінність.

Знайдені алгебраїчні рівняння для концентрації домішки в межі для зерен, які мають форму найбільш близьку до реально існуючої, як функції часу, що справедливі для довільного зв'язку концентрації домішки навколо межі і в межі зерна, якою б складною вона не була. Тому ці рівняння можна використовувати для знаходження часової еволюції концентрації домішки в інших подібних системах (матеріалах) з конкретним відомим виглядом зв'язку, тобто конктерною ізотермою.

Основні результати роботи можна використовувати для передбачення інтервалу часу при заданій робочій температурі, через

який концентрація домішки в межі зерна досягає якогось заданого значення, що складає певну частину від небезпечної (у розумінні міцносних властивостей, коли ще можна використовувати матеріал) величини, а також інтервалу часу при заданій температурі вище робочої, через який концентрація домішки в межі досягає знову безпечної величини, коли матеріал можна знову використовувати досить довго. Із знайдених у роботі формул видно, що при підвищенні температури знову переходимо до області, де можна використовувати матеріал.

Запропонований у дисертації підхід можна застосувати: на матеріалах, які знаходяться під опроміненням, коли утворені ним точкові дефекти з великою імовірністю утворюють з атомами домішки рухомі комплекси; на матеріалах, що зазнають на собі значні механічні навантаження, тому що при навантаженні матеріалу потік вакансій спрямований так, щоб зменшити деформацію внаслідок впливу напружень і утворення комплексів атом-вакансія, що приводить до сегрегації атомів на межах зерен, паралельних напрямку дії напружень.

Наукові положення, що виносяться на захист.

1. Формулювання повної системи дифузійних рівнянь для визначення концентрації вакансій, атомів домішки і комплексів з відповідними початковими і умовами на межі для зерен скінченного розміру. Знаходження з повної системи з достатньою точністю редукованого рівняння для домішки з ефективним коефіцієнтом дифузії.

2. Визначення алгебраїчного рівняння, що описує сегрегацію домішки в межі в будь-який момент часу і для довільного зв'язку концентрації домішки навколо межі та в межі з врахуванням дифузії комплексів. Опис за допомогою рівняння процесу збагачення і збіднення межі домішкою, що визначається зовнішніми умовами.

3. Знаходження часової еволюції концентрації домішки в межах і в зерні для зерен плоскопаралельної, сферичної та циліндричної форми у випадку слабкого розчину в межі і зерні при довільній температурі.

4. Побудова кінетики сегрегації домішки в межі зерен з врахуванням комплексів, коли визначаючим процесом є вбудування домішки в межу зерна. Знаходження еволюції за часом концентрації домішки в межі зерна для слабкого (ізотерма Генрі) і для концентрованого (ізотерма Ленгмюра) розчину домішки в межі.

Особистий внесок автора. Особистий внесок автора складається з проведення усіх розрахунків, виконаних у роботах [1-9], в аналізі та обгоґоренні отриманих результатів в [1-9], у спільному написанні

текстів робіт [1-4], у написанні текстів робіт [5-9]. Автор по результатам, наведеним у дисертації, робив доповіді на ряді наукових семінарів, а також на різних міжнародних конференціях.

Апробація роботи.

Основні результати дисертаційної роботи були представлені на таких наукових конференціях та нарадах:

-15 и 16 Международных конференциях физического общества по физике сплошных сред (г.Бавено-стреса, Италия, 1996, г.Левен, Бельгия, 1997);

-Международной конференции "Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений" (г.Тамбов, Россия, 1996);

-X конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (г.Алушта, Украина, 1996);

-Пятом Российско-Японском симпозиуме "Взаимодействие быстрых заряженных частиц с твердыми телами" (Белгород, Россия, 1996);

-XXXII семинаре "Актуальные проблемы прочности" (г.Санкт-Петербург, Россия, 1996);

-3-й Международной конференции "Физические явления в твердых телах" (к 80-летию акад. И.М.Лифшица), (Харьков, Украина, 1997);

-7 Международном Совещании "Радиационная физика твердого тела" (г.Севастополь, Украина, 1997);

-VII Конференции стран СНГ по проблеме "Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов" (Белгород, Россия, 1997).

Публікації.

Сновний зміст дисертації опубліковано в 9 друкованих роботах.

Структура і обсяг роботи.

Дисертаційна робота складається із вступу, трьох розділів основного тексту, висновків і списку літератури. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 133 сторінки, у тому числі 11 малюнків та бібліографію з 101 найменування.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність теми і стисло відображено сучасне становище питання, що розглядається, сформульована мета і задачі досліджень, наукова новизна і практична цінність знайдених результатів, положення, що виносяться на захист, а також стисло викладений зміст дисертації.

Перший розділ присвячений формулюванню повної системи дифузійних рівнянь та обгрунтуванню відповідних початкових і умов на межі. Визначено, що існуюча система ієрархії часів дозволяє з достатньою точністю знайти редуковану систему рівнянь. Знайдене модифіковане рівняння для домішки з ефективним коефіцієнтом дифузії і відповідні (модифіковані) початкові і умови на межі з врахуванням зв'язків між концентрацією домішки і комплексів, а також існуючої в системі підстройки[1],[2],[5].

У підрозділі 1.1. розглядається сегрегація із зерен скінченного розміру, що є визначаючим, якщо дифузійна довжина домішки порівняна або більше характерних розмірів зерна. Така ситуація досягається досить легко, якщо розглядати дрібнодисперсні системи, а також системи при досить високій температурі, коли рухомість домішки висока і дифузійна довжина домішки стає порівняною з розмірами системи за час спостереження.

Слід відзначити, що розглядається загальний випадок, коли масоперенос може здійснюватися як дифузією "вільних" атомів домішки, так і атомів домішки у складі комплексу з вакансією. Враховуючи ці положення, сформульована система рівнянь дифузії для концентрації точкових дефектів (вакансій) - c_v, атомів домішки - c_s и комплексів (атом домішки - вакансія) - c_{vs}, в яких ураховується утворення та розпад комплексів, а також враховані внутрішні стоки (дислокації) для вакансій.

Для системи дифузійних рівнянь обгрунтовуються відповідні початкові умови та умови на межі.

У підрозділі 1.2. визначено, що в системі, яка розглядається, існує ієрархія часів, тобто процесс, що розглядається, відбувається у дві стадії. На малому масштабі часу (перша стадія) при $t_p << \Delta t << t$, коли можна знехтувати стоком точкових дефектів із малого макрооб'єму, відбувається вирівнювання процесів утворення і розпаду комплексів і прагнення в кожній точці концентрації вакансій до рівновагового значення (де t_p – час підстройки вакансій до її рівновагового значення; t – момент часу, коли частина домішки перейде до комплексів, а суттєвої сегрегації в межу не відбудеться, як показано далі, це час, починаючи з якого основна система рівнянь модифікується).

В результаті процесу релаксації встановлюються певні співвідношення між величинами c_v, c_s, c_{vs}. Далі (в підрозділі 1.3 і розділі 2) при описі процесу, коли суттєву роль починає відігравати обмін (перетікання концентрацій вакансій, комплексів, домішки) між малими макрооб'ємами

(тобто на другій стадії при $t_0 \geq t >> t_p$, де t_0 – характерний час змінення концентрації домішки в зерні, тобто характерний час закінчення процесу), ці співвідношення практично не змінюються, а концентрації, що входять до них, будуть повільно змінюватися з характерним часом обміну між малими макрооб'ємами, що визначається параметрами задачі, значно більше часу релаксації.

В підрозділі 1.2. визначено, що час релаксації (підстройки) t_p концентрації вакансій до її рівноважного значення ($c_v \to c_v^e$) і встановлення рівноваги відносно процесів розпаду і утворення комплексів ($\varepsilon \to 0$) становить:

для умови $k + \bar{c}_v >> \rho a^2$ — $t_p \propto 1/(D_v \rho)$; (1)

для умови $k + \bar{c}_v << \rho a^2$ — $t_p \propto a^2 \left(D_v \left[k + \bar{c}_v\right]\right)^{-1} = \left(\alpha \left[k + \bar{c}_v\right]\right)^{-1}$; (2)

У визначених виразах c_v^e - рівноважна концентрація вакансій; k - константа хімічної рівноваги (в відношенні до розпаду і утворення комплексів); $\bar{c}_v$ - середнє (за часом) значення концентрації вакансій; ρ - густина дислокацій в зерні; a - міжатомна віддаль; D_v - коефіцієнт дифузії вакансій; α - частота, з якою атом домішки об'єднується з вакансією в комплекс. Помітимо, що в останньому виразі можна замінити c_v на c_v^e (коли розпад комплексів є суттєвим, тобто $k > c_v^e$).

У підрозділі 1.3. знайдена (на другій стадії) для найбільш важливого інтервалу часу $t_0 \geq t >> t_p$ (на якому власне і відбувається процес сегрегації в межу зерна) редукована система рівнянь для концентрацій c_v, c_s, c_{vs}, в якій враховуються співвідношення, знайдені під час релаксації. Знайдено модифіковане рівняння для домішки у випадку ε, що відрізняється від 0 і у нульовому наближенні по ε, де

$$\varepsilon = \alpha\left(k c_{vs} + c_v^e c_s\right) \tag{3}$$

з ефективним коефіцієнтом дифузії D_{eff} з врахуванням зв'язку між c_s та c_{vs}:

$$D_{eff} = \left(k D_s + c_v^e D_{vs}\right)\left(k + c_v^e\right)^{-1} \tag{4},$$

де D_s, D_{vs} - коефіцієнти дифузії "вільної" домішки та комплексу відповідно. Для модифікованого рівняння для c_s з моменту $t >> t_p$ (тобто після релаксації) - вирівнювання швидкості розпаду та утворення комплексів знайдені початкові умови та умови на межі.

Із (4) видно, що: при $k \to 0$ $D_{eff} \to D_{vs}$, тобто в системі розпад комплексів не відбувається і через деякий час вся вільна домішка в

зерні буде зв'язана в комплекси; при $k \to \infty$ $D_{eff} \to D_s$, тобто час життя комплексів буде прямувати до нуля, а утворений комплекс буде відразу розпадатися, фактично їх просто не буде існувати. Таким чином, в масопереносі комплекси домінуватимуть при умові $D_{eff} >> D_s$.

У другому розділі досліджено дифузійний процес переносу домішки у складі комплексів в межі зерен на найбільш важливому інтервалі часу $t_0 \geq t >> t_p$, на якому, власне, і відбувається процес сегрегації в межу зерна. Розгляд відбувається в умовах слабкого розчину в зерні при довільній температурі, коли рівновага між межею і зерном відсутня. Для зерен плоскопаралельної, сферичної та циліндричної форми знайдена еволюція за часом: (а) профілю концентрації домішки в зерні; (б) концентрації домішки в межах у випадку слабкого розчину в межах. Визначено алгебраїчне рівняння для концентрації домішки в межі як функції часу, що придатне як у випадку слабкого, так і концентрованого розчину домішки в межі. Рівняння описує процес збагачення і збіднення межі домішкою (тобто, вихід домішки в тіло зерна) [1], [3], [6], [7].

У підрозділі 2.1. досліджується зерно у вигляді плоскопаралельної пластини, уздовж бокових сторін якої зовнішні умови є однорідними і градієнти концентрації відсутні. В цьому випадку дифузія домішки буде мати одномірний характер у напрямку, перпендикулярному боковим сторонам. Одержану раніше (Розділ 1,підрозділ 1.3.) систему рівнянь для домішки в нульовому наближенні по ε використовуємо для розгляду дифузії домішки для плоскопаралельного зерна характерного розміру $L = 2l$ і межою між зернами з шириною $2d$.

Знайдена еволюція за часом профілю концентрації домішки в зерні з врахуванням дифузії комплексів. Визначене з достатньою точністю рішення складного інтегродиференційного рівняння, що являє собою наближене алгебраїчне рівняння (при довільному значенні $\lambda(t)$) для концентрації домішки в межі як функції часу у вигляді:

$$\frac{d_{eff}}{l}\left(c_s^b(t) - c_s^b(0)\right) = \left[c_s'^0 - \lambda(t)\right]S(t) \qquad (5)$$

$$S(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{k_n^2}\left[1 - \exp\left\{-\frac{D_{eff}k_n^2\, t}{l^2}\right\}\right] \qquad (6),$$

де $d_{eff} = \left(k/k + c_v^e\right)d$, $c_s^b(t), c_s^b(0)$ - концентрація домішки в межі зерна в момент часу t і в початковий момент часу відповідно; $c_s'^0$ - початкова

концентрація домішки в зерні після релаксації (підстройки) з моменту $t >> t_p$, $c_s'^0 = \left(k/k + c_v^e\right)c_s^0$, c_s^0 - початкова концентрація домішки в зерні; $\lambda(t)$ - концентрація домішки навколо межі зерна в момент часу t; $k_n = \pi(n + 1/2)$. Відзначимо, що алгебраїчне рівняння (5) знайдено у загальному вигляді для довільного зв'язку концентрації домішки навколо межі і в межі зерна (тобто придатне як у випадку слабкого, так і концентрованого розчину домішки в межі).

Для ізотерми Генрі (слабкого розчину домішки в межі) знайдена з (5) еволюція за часом концентрації домішки в межі зерна:

$$c_s^b(t) = c_s^b(0) + \left[\gamma c_s'^0 - c_s^b(0)\right]\frac{S(t)}{\eta + S(t)} \qquad (7)$$

де γ - коефіцієнт перерозподілу,

η - ефективна відносна ємність межі ($\eta = \left(k/k + c_v^e\right)\left(\gamma d/l\right)$). Формула (7) визначає сегрегацію домішки в межу зерна в будь-який момент часу у рамках відомих коефіцієнтів дифузії домішок і комплексів, початкових концентрацій домішок, коефіцієнтів перерозподілу між межою і зерном.

В підрозділі 2.2. розглянута сегрегація домішки в зернах ізотропної форми у наближенні сферичного зерна. Розв'язується система редукованих рівнянь, знайдена раніше (Розділ 1, підрозділ 1.3.), в якій замість l стоїть R - радіус зерна, d (що входить до d_{eff}) - напівширина межі, тобто ширина кульового шару, який вбирає атоми домішки. Знайдена еволюція за часом профілю концентрації домішки в зерні.

Враховуючи ті ж аргументи, що і в підрозділі 2.1., знайдено наближене алгебраїчне рівняння (для $c_s^b(t)$), в якому стоять $S^s(t)$ (а в ньому замість l стоїть R і $k_n = \pi n$), і $\eta' = \left(k/k + c_v^e\right)\left(\gamma d/R\right)$. Далі, для ізотерми Генрі знайдена еволюція за часом концентрації домішки в межі зерна, в яку входять, $S^s(t)$ і η'.

У підрозділі 2.3. розглянуто зерно ізотропної форми близької до циліндричної (у наближенні циліндричного зерна, враховуючи, що уздовж його осі умови однорідні. Рівняння, початкові умови і умови на межі збігаються з підрозділом 2.2., де R - радіус циліндра, а Лапласіан можна записати в полярних координатах. Знайдена еволюція профілю концентрації за часом, в яку входять функції Бесселя нульового і першого порядку, а k_n - це нулі функції Бесселя першого порядку

($J_o(k_n) = 0$). З врахуванням аргументів підрозділу 2.1. визначено наближене алгебраїчне рівняння для $c_s^b(t)$, в якому d - напівширина межі (тобто циліндричного шару, в якому сегрегує домішка із зерна) і стоїть $S^c(t)$ (підсумування в якому ведеться по нулям функції $J_o(k_n)$). Також знайдена еволюція за часом концентрації домішки в межі зерна для умови ізотерми Генрі.

Знайдено, що вираз (5) (для плоскопаралельної) і наближені алгебраїчні рівняння для концентрації домішки в межі для сферичної і циліндричної форми зерна задовольняють закону збереження повної кількості домішки (при $t \to \infty$).

У підрозділі 2.4. доведено, що вираз (7) (підрозд.2.1.) і вираз, визначений у випадку сферичної та циліндричної форми зерен для еволюції концентрації домішки в межі, описує як процес збіднення зерна домішкою і вихода її на межу, так і при визначених умовах, зворотний процес переходу домішки з межі в зерно. Конкретний процес визначається значенням коефіцієнта перерозподілу $\gamma(t)$ і значеннями $k(t)$ і c_v^e при температурі T.

У підрозділі 2.5. на прикладі плоскопаралельного зерна розглянута редукована система рівнянь з врахуванням доданків, які мають наступний порядок малості (тобто відміною ε від 0). Доведено, що всі члени з ε, які входять в редуковане рівняння для домішки c_s, містять в собі малий параметр $\left(1/\alpha\left(k + c_v^e\right)\right) << 1$ в порівнянні з членами, що містять в собі c_s.

<u>У третьому розділі</u> досліджена сегрегація домішки із зерна скінченного розміру в міжзеренну межу у випадку, коли підвод речовини до межі зерна являє собою дуже швидкий процес порівняно з процесом вбудування домішки в межу. Розгляд проводиться у випадку слабкого розчину в зерні; в межі зерна - розчин довільний (як ізотерма Генрі, так і ізотерма Ленгмюра). Знайдена повна система дифузійних модифікованих рівнянь для концентрації c_v, c_{vs}, c_s з відповідними початковими та умовами на межі, коли лімітуючим процесом є вбудування домішки в межу.

Знайдена еволюція за часом концентрації домішки в межі зерна як для слабкої концентрації в межі (ізотерма Генрі), так і для концентрованого розчину в межі (ізотерма Ленгмюра) [4], [8], [9].

У підрозділі 3.1. показано, що характерний час змінювання концентрації домішки в зерні за рахунок вбудування в межу

$t_0 = \left(al/\beta D_s\right)$ набагато більший часу вбудування градієнтів $t_g = \left(l^2/D_{eff}\right)$ (де β - коефіцієнт проникності межі зерна). З врахуванням умов на характерні часи $t_g << t_0$ (або $l/a << \left(D_{eff}/\beta D_s\right)$) знайдеча, замість загальної системи дифузійних рівнянь (див. Розділ1, підрозділ 1.1.), повна система модикованих рівнянь масопереносу з відповідними початковими і умовами на межі. Замість виразу для потоків (домішки і комплексів) на межу (одержаних у Розділі1, підрозділі 1.1.) використовується еквівалентний вираз (закон збереження повної кількості домішки у вільному вигляді в комплексах і в межі зерна в будь-який момент часу):

$$c_s(t) + c_{vs}(t) + \tilde{d}c_s^b(t) = N = c_s^0 + \tilde{d}c_s^b(0) \qquad (8)$$

де $\tilde{d} = d/l$, N - константа, відносна кількість домішки на вузол решітки в зерні.

У підрозділі 3.2. знайдені часові еволюції: (а) профілю концентрації домішки в зерні; (б) профілю концентрації комплексів; у випадку слабкого розчину домішки в межі. Знайдена еволюція за часом концентрації домішки в межі зерна для ізотерми Генрі (слабкий розчин в межі).

Доведено, що з врахуванням умови:

$$q << \alpha k, \qquad q/\tilde{d}\gamma << \alpha k \qquad (9)$$

де $q = \left(\beta D_s/la\right)$, в системі, що розглядається, з великою точністю виконується підстройка концентрації комплексів c_{vs} до концентрації домішки c_s (тобто $c_{vs} = \left(c_v^e/k\right)c_s$), для $t >> 1/\alpha k$, шо виконується і у випадку умови ізотерми Генрі, і у випадку умови ізотерми Ленгмюра. Так як підстройка концентрацій відбувається в тілі зерна, то на неї слабко впливають умови на межі (тобто конкретної ізотерми).

У підрозділі 3.3. знайдена еволюція за часом концентрації домішки в межі зерна для ізотерми Ленгмюра (концентрований розчин в межі) з врахуванням існуючої підстройки (c_s к c_{vs}) (див. підрозділ 3.1.).

У підрозділі 3.4.розглянута кінетика перерозчинення домішки. Доведечо, що вираз для концентрації доміпки в межі для обох ізотерм описують процеси збагачення і збіднення межі (тобто, відхід домішки в тіло зерна). Конкретний процес (як і у Розділі2, підрозділ 2.4.) при даній температурі T, визначається значеннями коефіцієнта перерозподілу $\gamma(T)$, значеннями $k(T)$ і $c_v^e(T)$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Вивчена кінетика зерномежової сегрегації домішки в полікристалах при домінуючому масопереносі комплексами вакансія - атом домішки, які відіграють суттєве значення при протіканні процесу сегрегації.

Доведено, що в системі існує ієрархія часів, яка полягає в тому, що час релаксації концентрації вакансій до її рівноважного значення і досягнення рівноваги відносно процесів утворення і розпаду комплексів, набагато менший ніж характерний час змінення концентрації домішки в зерні.

2. Знайдене модифіковане рівняння для домішки з ефективним коефіцієнтом дифузії, що містить в собі коефіцієнти дифузії домішки і комплексів з різною вагою.

3. Знайдена еволюція за часом концентрації домішки в межі і профілю концентрації домішки в зерні для зерен плоскопаралельної, сферичної та циліндричної форми у випадку слабкого розчину в зерні і межі при довільній температурі.

4. Доведено, що для зерномежової сегрегації домішки (як у складі комплексу, так і в незв'язанному стані) знайдене просте алгебраїчне рівняння, що описує процес збагачення і збіднення межі домішкою, який визначається зовнішніми умовами. Конкретний процес визначається значенням коефіцієнту перерозподілу γ і значенням константи хімічної рівноваги k (відносно розпаду і утворення комплексів) і рівноваговою концентрацією вакансій c_v^e при температурі T. Використовуючи знайдені результати, можна, з однієї сторони, предрікти через який інтервал часу концентрація домішки в межі досягне якого-небудь певного значення, з другої сторони, знайти час, через який концентрація домішки в межі досягає значення, коли матеріал можна знову використовувати досить довго.

5. Доведено, що знайдене основне алгебраїчне рівняння не залежить від вигляду хімічного потенціалу домішки в межі, тобто придатно як для слабкого, так і для концентрованого розчину домішки в межі. Крім того, якщо обмежитись тільки знаходженням еволюції за часом концентрації домішки в межі, то для цього поряд з алгебраїчним рівнянням необхідно знати тільки конкретний вигляд ізотерми.

6. Вивчення кінетики сегрегації домішки може дати додаткову інформацію про константу хімічної рівноваги k відносно розпаду і утворення комплексів.

7. Досліджена кінетика сегрегації домішки в межі зерен з врахуванням утворення комплексів, коли лімітуючим процесом є вбудування домішки в межу зерна.

8. Визначена еволюція за часом концентрації домішки в межі зерна як для слабкої концентрації в межі (ізотерма або умова Генрі), так і для концентрованого розчину в межі (ізотерма або умова Ленгмюра), тоді як в тілі зерна розчин слабкий.

9. Доведено, що для зерномежової сегрегації домішки (для обох умов) знайдені прості співвідношення, що описують процеси збагачення і збіднення межі домішкою, шо визначається зовнішніми умовами.

10. Доведено, що вивчення кінетики сегрегації домішки може дати додаткову інформацію про коефіцієнт проникності межі зерна.

Основні результати дисертації надруковані у роботах:

1. Слезов В.В., Осмаев О.А., Рогожкин В.В. Зернограничная сегрегация примеси в поликристаллах при доминирующем массопереносе комплексами // ФНТ. - 1997. -Т.23, №2. - С. 218-232.

2. Слезов В.В., Осмаев О.А. Сегрегация примеси в границы зерен в металлах, определяемая комплексами атом примеси - точечный дефект // Научн. ведом. БГУ. - 1997. - №2(5). - С. 3-15.

3. Слезов В.В., Осмаев О.А. Сегрегация примеси на границах зерен, определяемая диффузией комплексов. Слабый раствор // ВАНТ, серия ФРП и РМ. - 1997. - ВЫП.1(65),2(66). - С. 3-13.

4. Слезов В.В., Осмаев О.А., Рогожкин В.В. Сегрегация примеси в границы зерен в поликристаллах, с учетом образования комплексов, когда определяющим процессом является граничная кинетика // МФиНТ. - 1997. - Т.19,№8. - С. 47-55.

5. Slezov V.V., Ocmaev O.A. Solute segregation at the grain boundaries in polycrystals when solute-vacancy complexes are present // Proc. 15-th General Conference of the Condensed Matter Division of EPS. - Baveno-Stresa(Italy). - 1996. - P. 183.

6. Слезов В.В., Осмаев О.А. Зернограничная сегрегация примеси в поликристаллах в составе комплексов с вакансией // Тез. докл. Междунар. конф. "Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений". - Тамбов (Россия). - 1996. - С. 201-202.

7. Слезов В.В., Осмаев О.А. Сегрегация примесей в границы зерен в поликристаллах, когда доминирует массоперенос комплексами, в составе атом примеси - точечный дефект // Материалы 3-й Междунар.

конф. "Физические явления в твердых телах" (к 80-летию академика И.М.Лившица). - Харьков (Украина). - 1997. - С. 11.

8. Слезов В.В., Осмаев О.А., Рогожкин В.В. Зернограничная сегрегация примеси в твердом теле с учетом массопереноса комплексами, когда определяющим процессом является граничная кинетика // Тез. докл. 7 Межнацион. Совещ. "Радиационная физика твердого тела". - Севастополь (Украина). - 1997. - С. 35-36.

9. Слезов В.В., Осмаев О.А. Зернограничная сегрегация примеси в металлах, с учетом комплексов (атом примеси - точечный дефект), когда определяющим процессом является граничная кинетика // Материалы VII Конф. стран СНГ по проблеме "Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов." - Белгород (Россия). - 1997. - С. 18-19.

Осмаєв О.А. Теоретичне дослідження зерномежової сегрегації домішки у полікристалах в умовах масопереносу, визначаємого комплексами. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.02. - Теоретична фізика. - Харківський державний університет, Харків, 1997.

Захищається 9 наукових робіт, в яких розглянуті теоретичні аспекти сегрегації домішки в межі зерен скінченного розміру в умовах масопереносу, що визначаються комплексами (атом домішки - вакансія). Знайдене, із врахуванням різних масштабів часу в дифузійних процесах, модифіковане рівняння для домішки з ефективним коефіцієнтом дифузії. Досліджена при довільній температурі еволюція за часом концентрації домішки в межах зерен: для зерен плоскопаралельної, сферичної та циліндричної форми у випадку слабкого розчину, коли визначаючим процесом є підвод речовини до межі зерна; для зерен довільної форми скінченного розміру у випадку як слабкого, так і концентрованого розчину домішки в межі, коли визначаючим процесом з'являється вбудування домішки в межу. Розглянута кінетика перерозчинення домішки, тобто збагачення межі домішкою або збіднення межі (відхід домішки в тіло зерна) для обох лімітуючих процесів.

Ключьові слова: дифузія, сегрегація, домішка, вакансія, межа зерна, комплекс, полікристал.

Осмаев О.А. Теоретическое исследование зернограничной сегрегации примеси в поликристаллах в условиях массопереноса, определяемого комплексами. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико - математических наук по специальности 01.04.02. - Теоретическая физика. - Харьковский государственный университет, Харьков, 1997.

Защищается 9 научных работ, в которых рассмотрены теоретические аспекты сегрегации примеси в границы зерен конечного размера в условиях массопереноса, определяемого комплексами (атом примеси - вакансия). Получено, с учетом различных масштабов времени в диффузионных процессах, модифицированное уравнение для примеси с эффективным коэффициентом диффузии. Найдена, при произвольной температуре, эволюция во времени концентрации примеси в границах зерна: для зерен плоскопараллельной, сферической и цилиндрической формы в случае слабого раствора, когда определяющим процессом является подвод вещества к границе ; для зерен произвольной формы, конечного размера в случае как слабого, так и концентрированного раствора примеси в границе, когда определяющим процессом является встраивание примеси в границу. Рассмотрена кинетика перерастворения примеси, т.е. обогащение границы примесью или обеднение границы (уход примеси в тело зерна), для обеих лимитирующих процессов.

Ключевые слова: диффузия, сегрегация, примесь, вакансия, граница зерна, комплекс, поликристалл.

Osmayev O.A. Theoretical investigation of grain boundary solute segregation in polycrystals under conditions of mass transfer by complexes. - Manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of sciences (physics and mathematics), specialty 01.04.02. - Theoretical Physics - Kharkov State University, Kharkov, 1997.

9 scientific woks in which the theoretical aspects of solute segregation into the boundaries of finite size grains under conditions of mss transfer by complexes (impurity atom - vacancy) are defined. The modified equation for the impurity with the effective diffusion coefficient are obtained. The temporal evolution of the impurity concentration in grains boundaries is defined for an arbitrary temperature. This evolution is obtained, particularly, for grains with planar, spherical and cylindrical shapes under conditions when the solution is weak and the matter transfer

to the boundary is the dominant process and also for grains with an arbitrary shape under condition of both weak and concentrated solution of the impurity in the boundary, when the introduction of impurities into the boundary is the dominant process.

The kinetics of the impurity redissolution, i.e. the enrichment or depletion of the interface with the impurity (the departure) of impurity to the bulk of the grain) is considered for both limiting processes.

Keywords: diffusion, segregation, impurity, vacancy, boundary grain, complex, polycrystal.

Підписано до друку 3. 11. 97 р. Зам. 198
Тираж - 100 прим. Умов. друк. арк. 0.25 Формат 60x84$^{1}/_{16}$.

ТОВ "Знання LTD", Харків, вул. Артема, 32

43451

Ав 38.807