

PACS numbers: 61.72. – y, 64.70.Kb, 66.30.Jt, 68.35. – p, 81.10.Jt, 81.30.Mh

ДИФФУЗИОННЫЙ РОСТ И МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДВУМЕРНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ, РАСПОЛОЖЕННОГО НА МЕЖЗЕРЕННОЙ ГРАНИЦЕ

А.В. Коропов

Институт прикладной физики НАН Украины,
ул. Петропавловская, 58, 40000, Сумы, Украина
E-mail: ipfmail@ipfcentr.sumy.ua

Рассмотрен диффузионный рост двумерного выделения новой фазы, расположенного на межзеренной границе конечной толщины, с учетом диффузионных потоков атомов примеси из глубины зерна к межзеренной границе. Проанализирована устойчивость растущего выделения достаточно малого радиуса относительно произвольных малых возмущений его формы с учетом поверхностной кинетики атомов примеси на поверхности межзеренная граница-выделение. Найдены пороговые радиусы выделения, выше которых нарастает амплитуда искажения формы и амплитуда относительной деформации формы выделения.

Ключевые слова: ПЕРЕСЫЩЕННЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ, СТАРЕЮЩИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ, МАТЕРИАЛЫ РЕАКТОРОСТРОЕНИЯ, РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ, МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ, ВЫДЕЛЕНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ, ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН, ДИФФУЗИОННЫЙ РОСТ, МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ.

(Получено 24.12.2010, в отредактированной форме – 13.01.2011)

1. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальному и теоретическому исследованию поведения макроскопических включений в реальных кристаллах посвящено очень большое число работ (см., например, монографии [1-5] и статьи [6-12]). К макроскопическим включениям в кристаллической матрице относятся, как известно [1, 2, 4, 5], твердые частицы второй фазы, жидкие включения, вакансионные (незаполненные) поры, полости, заполненные газом. Твердые частицы второй фазы наблюдаются в композиционных материалах, стареющих (расслаивающихся) металлических сплавах [3, 9], распадающихся пересыщенных твердых растворах [2, 6-8].

Достаточно давно было обнаружено, что макроскопические включения, в частности, твердые выделения новой фазы, часто образуются на границах зерен (межзеренных границах) поликристаллов [1-8]. Такие выделения существенно влияют на механические и другие свойства макроскопических образцов, в частности, прочностные, на конфигурацию диффузионных потоков атомов примеси или вакансий в образце, на кинетику и скорость диффузионного распада пересыщенного твердого раствора.

При теоретическом описании выделений новой фазы во многих случаях возникают вопросы об их зарождении, кинетике роста или уменьшения в размерах, перемещении как целого относительно решетки за счет направ-

ленного диффузионного движения атомов в поле внешних сил, устойчивости их геометрической формы (морфологической устойчивости) и др. [1-12].

С точки зрения радиационной повреждаемости материалов реакторостроения наличие макроскопических включений в материалах влияет на их радиационную стойкость. В частности, выделения вторых фаз влияют на динамический баланс точечных дефектов в материале под облучением за счет ускорения рекомбинации точечных дефектов на межфазных границах, и, соответственно, на набухание, распределение и параметры пористости [5]. Более конкретно, выделения вторых фаз дают эффект уменьшения средних концентраций точечных дефектов, тем самым затрудняя зарождение и рост вакансионных пор [5]. При изменении морфологии выделений изменяется их мощность как стоков точечных дефектов, а это, в свою очередь, может отразиться на поведении материала под облучением [5].

В настоящей работе теоретически рассматривается диффузионный рост твердого двумерного выделения новой фазы на межзеренной границе, имеющей конечную толщину δ с учетом поверхностной кинетики роста на боковой поверхности выделения и диффузионных потоков атомов примеси из глубины зерна к межзеренной границе. Кроме того, в линейном приближении анализируется морфологическая устойчивость такого выделения. Высокая симметрия рассматриваемой задачи позволяет получить все окончательные формулы в замкнутом виде, что существенно облегчает их физический анализ.

2. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Уравнение диффузии атомов примеси в межзеренной границе, рассматриваемой как однородный изотропный слой толщиной δ [13-16], вокруг выделения новой фазы с учетом диффузионных потоков атомов примеси из глубины зерна к межзеренной границе запишем в виде

$$\frac{\partial n_B}{\partial t} = D_B \Delta n_B + \frac{2I_V}{\delta}. \quad (1)$$

Здесь n_B – объемная плотность атомов примеси в межзеренной границе (двумерная плотность атомов примеси $n_S = n_B \delta$), D_B – коэффициент межзеренной диффузии, т.е. объемный коэффициент диффузии атомов примеси в межзеренной границе (слое толщиной δ), I_V – диффузионный поток атомов примеси из объема зерна к межзеренной границе, множитель 2 при I_V/δ учитывает, что диффузионный подвод атомов примеси к межзеренной границе осуществляется с двух сторон.

Будем рассматривать плоское цилиндрическое выделение новой фазы с постоянной высотой $h > \delta$ и радиусом основания $R = R(t)$, которое пересекается межзеренной границей, причем плоские грани выделения параллельны межзеренной границе (см. рис. 1).

Поток атомов примеси из глубины зерна к межзеренной границе в установившемся (квазистационарном) режиме запишем в виде

$$I_V = D_V \frac{(\bar{n}_V - n_{VB})}{d/2}. \quad (2)$$

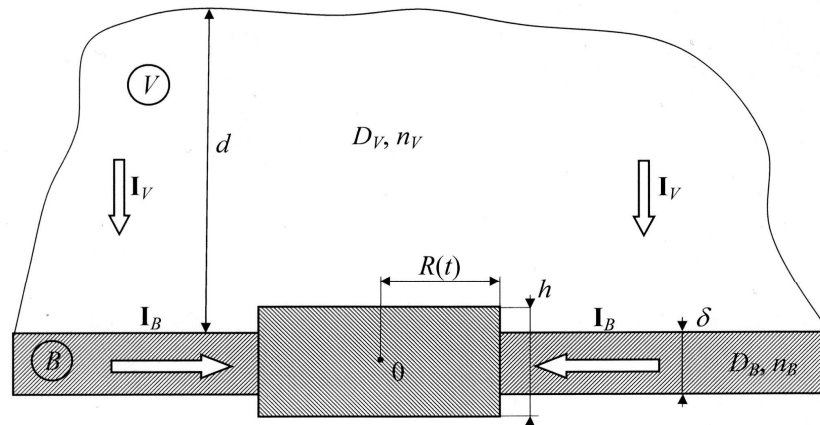


Рис. 1 – Схематическое изображение плоского цилиндрического выделения новой фазы, расположенного на межзеренной границе, имеющей конечную толщину δ . B – межзеренная граница, V – тело зерна. I_B – диффузионный поток атомов примеси в межзеренной границе, n_V – плотность атомов примеси в теле зерна. Смысл остальных обозначений объясняется в тексте.

Здесь D_V – коэффициент диффузии атомов примеси в теле зерна, d – характерный поперечный размер зерна, \bar{n}_V – плотность атомов примеси в глубине зерна, n_{VB} – плотность атомов примеси в теле зерна около межзеренной границы. Считаем, что размер зерна d значительно превосходит размеры выделения: $d \gg h$, $d \gg R$. Изменением плотности n_B по толщине межзеренной границы δ можно пренебречь, как это обычно делается [15,16], при выполнении неравенства $\delta^2/D_B \ll d^2/4D_V$.

В условиях термодинамического равновесия величина $n_{VB} \equiv n_{VB}^{eq}$ находится путем приравнивания химического потенциала атома примеси в теле зерна около межзеренной границы μ_{VB} и химического потенциала атома примеси в самой межзеренной границе μ_B ($\mu_{VB} = \mu_B$). В приближении слабых растворов

$$\mu_{VB} = kT \ln(n_{VB}^{eq}/N_0) + \psi_V(P, T), \quad (3)$$

$$\mu_B = kT \ln(n_B/N_0) + \psi_B(P, T), \quad (4)$$

где k – постоянная Больцмана, N_0 – плотность узлов кристаллической решетки в материале зерна, $\psi_{V,B}(P, T)$ – функции, зависящие от давления P и температуры T (см. [17]). Окончательно получим

$$n_{VB}^{eq} = C n_B, \quad C = \exp[(\psi_B - \psi_V)/kT]. \quad (5)$$

Более общее граничное условие для нахождения плотности n_{VB} , а вместе с ней и потока I_V (формула (2)), сформулируем, учитывая поверхностную кинетику атомов примеси (см. [2]) на поверхности зерно-межзеренная граница. Выражение для потока I_V в дополнение к выражению (2) запишем в таком виде

$$I_V = \beta_{VB} (n_{VB} - Cn_B), \quad (6)$$

где β_{VB} – поверхностный кинетический коэффициент на поверхности зерно-межзеренная граница, характеризующий скорость перехода атомов примеси из тела зерна в межзеренную границу, Cn_B – равновесное значение плотности n_{VB} (формула (5)). Из уравнений (2) и (6) находим

$$I_V = \bar{D}_{VB} \frac{(\bar{n}_V - Cn_B)}{d/2}, \quad (7)$$

где

$$\bar{D}_{VB} \equiv \frac{D_V \beta_{VB} d/2}{D_V + \beta_{VB} d/2} \quad (8)$$

– эффективный (с учетом поверхностной кинетики на поверхности зерно-межзеренная граница) коэффициент диффузии атомов примеси в теле зерна.

В квазистационарном приближении $\partial n_B / \partial t = 0$ (см. [6]) и уравнение диффузии атомов примеси в межзеренной границе (1) с потоком I_V , определяемым формулой (7), примет вид

$$\left(\frac{D_B}{4C\bar{D}_{VB}} d\delta \right) \Delta n_B + \frac{\bar{n}_V}{C} - n_B = 0. \quad (9)$$

Будем считать, что вдали от выделения новой фазы существует термодинамическое равновесие между атомами примеси, находящимися в теле зерна около межзеренной границы и атомами примеси в самой межзеренной границе. Тогда

$$\bar{n}_V = C\bar{n}_B, \quad (10)$$

где \bar{n}_B – плотность атомов примеси в межзеренной границе вдали от выделения новой фазы. Уравнение (9) с учетом формулы (10) принимает вид

$$L_B^2 \Delta n_B - n_B + \bar{n}_B = 0, \quad (11)$$

где

$$L_B \equiv \left(\frac{D_B}{4C\bar{D}_{VB}} d\delta \right)^{1/2} \quad (12)$$

– характерный масштаб длины задачи.

Граничные условия к уравнению (11) в случае неискаженного выделения новой фазы формы кругового цилиндра берем такими [18-21]:

$$D_B \frac{\partial n_B}{\partial r} \Big|_{r=R} = \beta_B [n_B(R) - n_{BR}], \quad n_B \Big|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow \bar{n}_B. \quad (13)$$

Здесь r – расстояние от центра выделения в плоскости межзеренной границы, n_{BR} – термодинамически равновесное значение плотности атомов примеси в межзеренной границе вблизи поверхности межзеренная

граница-выделение ($r=R$), β_B – поверхностный кинетический коэффициент, характеризующий скорость перехода атомов примеси из межзеренной границы в выделение новой фазы. Для величины n_{BR} имеет место термодинамическая формула

$$n_{BR} = n_{B\infty} \exp(\Gamma_B/R), \quad (14)$$

где $n_{B\infty}$ – значение n_{BR} вблизи плоской поверхности межзеренная граница-выделение ($R \rightarrow \infty$), $\Gamma_B \equiv \sigma_B \omega / kT$, σ_B – удельная межфазная энергия поверхности межзеренная граница-выделение, ω – объем, приходящийся на один атом примеси в выделении. Далее будем считать, что межзеренная граница пересыщена атомами примеси, т.е. $\bar{n}_B > n_{B\infty}$.

Решение уравнения (11), удовлетворяющее граничным условиям (13), имеет вид

$$\psi_B(r) = \psi_{BR} \frac{K_0(r/L_B)}{F_0(R/L_B)}. \quad (15)$$

Здесь и далее $\psi_B(r) \equiv n_B(r) - \bar{n}_B$, $\psi_{BR} \equiv n_{BR} - \bar{n}_B$, $K_l(z)$ – функция Макдональда l -го порядка [22],

$$F_0(z) \equiv K_0(z) + \frac{D_B}{\beta_B L_B} K_1(z). \quad (16)$$

Термодинамически равновесный перепад плотности атомов примеси в межзеренной границе около выделения радиуса R таков:

$$\Delta n_{BR} \equiv (\bar{n}_B - n_{BR}) = n_{B\infty} [\exp(\Gamma_B/R^*) - \exp(\Gamma_B/R)] = -\psi_{BR}. \quad (17)$$

В формуле (17) фигурирует критический радиус выделения

$$R^* = \frac{\Gamma_B}{\ln(\bar{n}_B/n_{B\infty})} \quad (18)$$

(выделение с радиусом $R > R^*$ растет, а с радиусом $R < R^*$ уменьшается в размере).

3. СКОРОСТЬ ДИФФУЗИОННОГО РОСТА ВЫДЕЛЕНИЯ

Скорость диффузионного роста выделения пропорциональна диффузионному потоку атомов примеси $\mathbf{I}_B = -D_B \nabla n_B$ на его боковой поверхности ($r=R$) и находится так:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_B \omega \delta}{h} \frac{\partial n_B}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{D_B \omega \delta}{h} \frac{\partial \psi_B}{\partial r} \Big|_{r=R}. \quad (19)$$

Явное выражение для dR/dt следует из формул (15), (17), (19) и имеет вид

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_B \omega \delta}{h L_B} \frac{K_1(R/L_B)}{F_0(R/L_B)} \Delta n_{BR}. \quad (20)$$

Если рост выделения лимитируется диффузией атомов примеси ($D_B/\beta_B \rightarrow 0$), то

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_B \omega \delta}{h L_B} \frac{K_1(R/L_B)}{K_0(R/L_B)} \Delta n_{BR}. \quad (21)$$

Если же рост выделения лимитируется поверхностной кинетикой встраивания атомов примеси в выделение ($D_B/\beta_B \rightarrow \infty$), то

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\beta_B \omega \delta}{h} \Delta n_{BR}. \quad (22)$$

Рассмотрим теперь другие предельные случаи общего выражения dR/dt (20). Для выделения достаточно большого радиуса ($R \gg L_B$) из формулы (20) получаем

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\bar{D}_B \omega \delta}{h L_B} \Delta n_{BR}, \quad (23)$$

где

$$\bar{D}_B \equiv \frac{D_B \beta_B L_B}{D_B + \beta_B L_B} \quad (24)$$

– эффективный (с учетом поверхностной кинетики встраивания) коэффициент диффузии атомов примеси в межзеренной границе. Для выделения малого радиуса ($R \ll L_B$) имеем

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_B \omega \delta}{h} \frac{\Delta n_{BR}}{R K_0(R/L_B) + D_B/\beta_B}. \quad (25)$$

Отметим, что в случае $R \ll L_B$

$$K_0(R/L_B) = -[\ln(R/2L_B) + \gamma] + O\left[(R/2L_B)^2 \ln(R/2L_B)\right], \quad (26)$$

где $\gamma = 0,5772 \dots$ – постоянная Эйлера [22].

Далее будем считать, что радиус выделения превышает критический ($R > R^*$), что соответствует росту, а не уменьшению выделения в размере.

Время роста выделения от радиуса R_1 до радиуса R_2 в квазистационарном приближении находится следующим образом (см. формулу (19)):

$$\Delta t(R_1, R_2) = \int_{R_1}^{R_2} \frac{dR}{(dR/dt)} = \frac{h}{D_B \omega \delta} \int_{R_1}^{R_2} \frac{dR}{\psi'_B(R)}, \quad (27)$$

где $\psi'_B(R) \equiv \left. \frac{d\psi_B(r)}{dr} \right|_{r=R}$.

Рассмотрим сначала случай малых пересыщений твердого раствора атомов примеси в межзеренной границе

$$\Delta_B \equiv \frac{\bar{n}_B - n_{B\infty}}{n_{B\infty}} \ll 1. \quad (28)$$

В этом случае

$$\frac{\Gamma_B}{R^*} = \Delta_B \ll 1, \quad \frac{\Gamma_B}{R} < \frac{\Gamma_B}{R^*} \ll 1. \quad (29)$$

Для выделения малого радиуса ($R \ll L_B$) при произвольном значении D_B/β_B формулу (25) с учетом (17) и (29) запишем в виде

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Gamma_B D_B n_{B\infty} \omega \delta}{h(K_0 R + D_B/\beta_B)} \left(\frac{1}{R^*} - \frac{1}{R} \right), \quad (30)$$

где

$$K_0 \equiv K_0(R/L_B). \quad (31)$$

Считая, что K_0 слабо (логарифмически) зависит от R (см. формулу (26)), из формул (27) и (30) находим

$$\Delta t(R_1, R_2) = t_0 \left\{ \frac{u_2^2 - u_1^2}{2} + \left(1 + \frac{D_B/\beta_B}{K_0 R^*} \right) \left[(u_2 - u_1) + \ln \left(\frac{u_2 - 1}{u_1 - 1} \right) \right] \right\}, \quad (32)$$

где введены безразмерные начальный и конечный радиусы выделения соответственно $u_1 \equiv R_1/R^*$, $u_2 \equiv R_2/R^*$, а

$$t_0 \equiv \frac{h K_0 R^{*3}}{\Gamma_B D_B n_{B\infty} \omega \delta} \quad (33)$$

– характерное время диффузионного изменения размера выделения.

Для выделения большого радиуса ($R \gg L_B$) в том же случае малых пересыщений (28), (29) формулы (17), (23) и (27) дают

$$\Delta t(R_1, R_2) = t_1 \left[(u_2 - u_1) + \ln \left(\frac{u_2 - 1}{u_1 - 1} \right) \right], \quad (34)$$

где

$$t_1 \equiv \frac{h L_B R^{*2}}{\Gamma_B \bar{D}_B n_{B\infty} \omega \delta}. \quad (35)$$

Сравнение формул (22) и (23) показывает: если рост выделения лимитируется поверхностной кинетикой встраивания атомов примеси в выделение (R произвольно, $\Delta_B \ll 1$), то формула (34) остается в силе, а в формуле (35) \bar{D}_B/L_B следует заменить на β_B . В этом случае выделение, очевидно, “не чувствует” диффузионную длину атомов примеси в межзе-

ренной границе, которая различна для выделений малого ($R \ll L_B$) и большого ($R \gg L_B$) радиусов.

Отметим, что в формулах (32), (34) фигурирует слагаемое, пропорциональное $\ln\left(\frac{u_2 - 1}{u_1 - 1}\right)$, т.е. $\Delta t(R_1, R_2)$ имеет логарифмическую

особенность при $R_1 \rightarrow R^*$ ($u_1 \rightarrow 1$). Наличие этой расходимости связано с тем, что в общем случае скорость dR/dt (формула (20)) пропорциональна Δn_{BR} (выражение (17)) и обращается в нуль при $R = R^*$.

Приведем также времена роста выделения в случае больших пересыщений твердого раствора атомов примеси в межзеренной границе ($\bar{n}_B \gg n_{BR}$).

1. Выделение малого радиуса ($R \ll L_B$), отношение D_B/β_B произвольно:

$$\Delta t(R_1, R_2) = \frac{hK_0R^*}{D_B\bar{n}_B\omega\delta} \left[\frac{u_2^2 - u_1^2}{2} + \frac{D_B/\beta_B}{K_0R^*} (u_2 - u_1) \right]. \quad (36)$$

2. Выделение большого радиуса ($R \gg L_B$):

$$\Delta t(R_1, R_2) = \frac{hL_B R^*}{D_B\bar{n}_B\omega\delta} (u_2 - u_1). \quad (37)$$

3. Рост выделения лимитируется поверхностной кинетикой встраивания атомов примеси в выделение, R произвольно:

$$\Delta t(R_1, R_2) = \frac{hR^*}{\beta_B\bar{n}_B\omega\delta} (u_2 - u_1). \quad (38)$$

Отметим, что в случаях (37), (38) выделение растет с постоянной скоростью $dR/dt = \text{const}$.

4. ЛИНЕЙНЫЙ АНАЛИЗ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ

Проведем анализ устойчивости круговой формы выделения в процессе его роста (морфологической устойчивости) аналогично тому, как это было сделано для островков малых размеров при осаждении вещества на поверхности кристалла [20, 21]. Методы такого анализа применительно к задачам устойчивости форм роста кристаллов изложены в ряде работ [23-29], начиная с классической работы Маллинза и Секерки [23].

Считая возмущение круговой формы выделения малым, представим его как суперпозицию круговых гармоник $\exp(il\varphi)$, $l \geq 1$:

$$R(\varphi, t) = R(t) + \sum_{l \geq 1} \xi_l(t) \exp(il\varphi). \quad (39)$$

Здесь $R(\varphi, t)$ – вид возмущенной границы выделения в полярной системе координат с началом в центре выделения, l – номер гармоники, ξ_l – малая амплитуда возмущения, соответствующая l -ой гармонике ($\xi_l \ll R$), φ – полярный угол. В записи (39) мы пренебрегаем искажениями формы выделения, которое фактически является цилиндрическим, $\sim \exp(iqz)$

вдоль оси цилиндра z . Такое пренебрежение предполагает, что высота выделения h , во всяком случае, значительно меньше его радиуса R ($h \ll R$). Ограничиваясь только линейным анализом устойчивости, в дальнейших формулах члены, содержащие $\xi_l/R \ll 1$ в степени, выше первой, будем опускать. Так как все уравнения задачи линейны, достаточно исследовать возмущение формы выделения, описываемое единственной круговой гармоникой $\exp(il\varphi)$, а не их суперпозицией $\sum_l \xi_l \exp(il\varphi)$.

Кривизна границы выделения для возмущения вида $\xi_l \exp(il\varphi)$ такова:

$$K = \frac{1}{R} + (l^2 - 1) \frac{\xi_l}{R^2} \exp(il\varphi), \quad (40)$$

где $1/R$ – значение кривизны для выделения невозмущенной круговой формы. Граничное условие, аналогичное первому из условий (13), следует записать на истинной, т.е. возмущенной границе выделения $R(\varphi, t) = R(t) + \xi_l(t)\exp(il\varphi)$. Это условие имеет вид

$$D_B \frac{\partial n_B}{\partial r} \Big|_{r=R(\varphi, t)} = \beta_B [n_B - n_{B\infty} \exp(\Gamma_B K)]_{r=R(\varphi, t)}. \quad (41)$$

Решение уравнения диффузии атомов примеси (11), удовлетворяющее условию (41) на возмущенной границе выделения и условию $\psi_B \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$ таково:

$$\psi_B(\rho, \varphi) = \psi_{BR} \frac{K_0(\rho)}{F_0(a)} + \left[\psi_{BR} \frac{F_1(a)}{F_0(a)} a + (l^2 - 1) \frac{\Gamma_B n_{BR}}{R} \right] \frac{K_l(\rho)}{F_l(a)} \frac{\xi_l}{R} \exp(il\varphi). \quad (42)$$

Здесь $\rho \equiv r/L_B$, $a \equiv R/L_B$, а введенные функции $F_l(a)$ определяются соотношениями

$$F_l(a) \equiv K_l(a) + \frac{D_B}{\beta_B L_B} |K_l'(a)|. \quad (43)$$

Скорость перемещения границы выделения (ее r -ая компонента) имеет вид

$$V_r = \frac{D_B \omega \delta}{h} \frac{\partial \psi_B}{\partial r} \Big|_{r=R(\varphi, t)}. \quad (44)$$

С другой стороны, очевидно,

$$V_r = \frac{\partial R(\varphi, t)}{\partial t} = \dot{R}(t) + \dot{\xi}_l(t) \exp(il\varphi). \quad (45)$$

Приравнивая выражение (44) с найденной функцией $\psi_B(\rho, \varphi)$ (формула (42)) и выражение (45), получим формулу (20) для $\dot{R}(t) \equiv dR/dt$ и формулу для инкремента амплитуды $\dot{\xi}_l(t)$:

$$v_l \equiv \frac{d}{dt} \ln [\xi_l(t)] = \frac{\dot{\xi}_l}{\xi_l}, \quad (46)$$

$$v_l = \frac{D_B \omega \delta}{h L_B} \left[G_B \phi_l(a) - (l^2 - 1) \frac{\Gamma_B n_{BR}}{R^2} \frac{|K_l'(a)|}{F_l(a)} \right]. \quad (47)$$

Здесь

$$G_B \equiv \frac{\partial n_B}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\Delta n_{BR}}{L_B} \frac{K_1(a)}{F_0(a)} \quad (48)$$

– величина градиента плотности атомов примеси на границе невозмущенного выделения,

$$\phi_l(a) \equiv \frac{F_1(a)}{K_1(a)} \frac{|K_l'(a)|}{F_l(a)} - \frac{|K_1'(a)|}{K_1(a)}. \quad (49)$$

Относительная деформация формы выделения определяется отношением $\dot{\xi}_l/R$. Исходя из формул (20), (46), (47), запишем выражение для инкремента величины $\dot{\xi}_l/R$:

$$\mu_l \equiv \frac{d}{dt} \ln \left[\frac{\xi_l(t)}{R(t)} \right] = \frac{\dot{\xi}_l}{\xi_l} - \frac{\dot{R}}{R}, \quad (50)$$

$$\mu_l = \frac{D_B \omega \delta}{h L_B} \left\{ G_B \left[\phi_l(a) - \frac{1}{a} \right] - (l^2 - 1) \frac{\Gamma_B n_{BR}}{R^2} \frac{|K_l'(a)|}{F_l(a)} \right\}. \quad (51)$$

Запишем и проанализируем соотношения (47) и (51) для случая выделения достаточно малого радиуса ($R \ll L_B$):

$$v_l = (l-1) \frac{D_B \omega \delta}{h R} \frac{1}{1 + l D_B / \beta_B R} \left[G_B - l(l+1) \frac{\Gamma_B n_{BR}}{R^2} \right], \quad (52)$$

$$\mu_l = \frac{D_B \omega \delta}{h R} \frac{1}{1 + l D_B / \beta_B R} \left\{ \left[l \left(1 - \frac{D_B}{\beta_B R} \right) - 2 \right] G_B - l(l^2 - 1) \frac{\Gamma_B n_{BR}}{R^2} \right\}, \quad (53)$$

$$G_B = \frac{\Delta n_{BR}}{K_0 R + D_B / \beta_B}. \quad (54)$$

Как видно из формулы (52), инкремент v_l содержит два члена, имеющих разную физическую природу. Первый член, пропорциональный градиенту плотности атомов примеси G_B , ведет к нарастанию амплитуды гармоник $\xi_l(t)$. Это нарастание связано с тем, что выступ на границе растущего выделения имеет возможность «собирать» больше атомов примеси, чем окружающие его участки границы, и поэтому может опережать выделение в своем росте. Второй член, пропорциональный удельной межфазной

энергии границы σ_B ($\Gamma_B \sim \sigma_B$), приводит к уменьшению амплитуды $\xi_i(t)$. Действительно, поскольку у выступов плотности атомов примеси выше, чем у впадин, существуют потоки атомов примеси от выступов к впадинам, которые уменьшают амплитуду искажения, сглаживая (выравнивая) границу. Вопрос же об устойчивости круговой формы выделения сводится к тому, какой из двух эффектов окажется сильнее.

Множитель $(l - 1)$ в формуле (52) приводит к тому, что $v_l = 0$ при $l = 1$. Это связано с тем, что в линейном приближении по $\xi_l/R \ll 1$ первая гармоника возмущения ($l = 1$) просто приводит к сдвигу окружности (границы выделения) на ξ_1 , не вызывая искажения формы выделения.

Условие нарастания l -ой гармоники $v_l > 0$, следующее из формулы (52), запишем в виде

$$G_B > l(l+1) \frac{\Gamma_B \nu_{BR}}{R^2} \quad (55)$$

или, с учетом формул (14), (17), (54),

$$\frac{R}{R^*} > l(l+1) \left(K_0 + \frac{D_B}{\beta_B R} \right) \frac{\exp(\Gamma_B/R)}{\exp(\Gamma_B/R^*) - \exp(\Gamma_B/R)} \frac{\Gamma_B}{R^*} \quad (56)$$

и будем считать, что $R > R^*$. Тогда при $R \rightarrow R^* + 0$ правая часть неравенства (56) неограниченно возрастает за счет стремления знаменателя к $+0$, в то время как его левая часть $R/R^* \rightarrow 1 + 0$, т.е. неравенство (56) заведомо не выполняется. Это означает, что при $R \rightarrow R^* + 0$ форма выделения устойчива, а неустойчивость круговой формы выделения может наступить только на некотором конечном удалении R от R^* ($R > R^*$).

Найдем порог возникновения такой неустойчивости формы выделения, т.е. пороговый радиус выделения $R_{C1}(l)$, выше которого $\xi_i(t)$ нарастает ($v_l > 0$), где $l > 1$. Для этого будем приближенно решать следующее уравнение:

$$\frac{R}{R^*} = l(l+1) \left(K_0 + \frac{D_B}{\beta_B R} \right) \frac{\exp(\Gamma_B/R)}{\exp(\Gamma_B/R^*) - \exp(\Gamma_B/R)} \frac{\Gamma_B}{R^*}, \quad (57)$$

которое в случае малых пересыщений (28), (29) принимает вид

$$\frac{R}{R^*} - 1 = l(l+1) \left(K_0 + \frac{D_B}{\beta_B R} \right). \quad (58)$$

В пренебрежении зависимостью K_0 от R уравнение (58) сводится к квадратному относительно R , а его единственное физическое решение таково

$$R_{C1}(l) = \frac{1}{2} [l(l+1) K_0 + 1] R^* + \left\{ \frac{1}{4} [l(l+1) K_0 + 1]^2 + l(l+1) \frac{D_B}{\beta_B R^*} \right\}^{1/2} R^*. \quad (59)$$

Из формулы (59) видно, что $R_{C1}(l)$ возрастает с ростом l . Тогда неустойчивость круговой формы выделения по мере его роста впервые наступает на второй гармонике ($l = 2$). Соответствующий пороговый радиус равен

$$R_{C1}(2) = \left(3K_0 + \frac{1}{2} \right) R^* + \left[\left(3K_0 + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{6D_B}{\beta_B R^*} \right]^{1/2} R^*. \quad (60)$$

Если рост выделения лимитируется диффузией атомов примеси ($D_B/\beta_B \rightarrow 0$), то формулы (59) и (60) принимают вид

$$R_{C1}(l) = [l(l+1)K_0 + 1] R^*, \quad (61)$$

$$R_{C1}(2) = (6K_0 + 1) R^*. \quad (62)$$

Для случая малых пересыщений (28), (29) найдем также пороговый радиус выделения $R_{C2}(l)$, выше которого нарастает относительная деформация формы выделения ξ_l/R ($\mu_l > 0$). Этот радиус определяется уравнением, следующим из формул (53) и (54),

$$\frac{R}{R^*} - 1 = \frac{l(l^2 - 1)}{l(1 - D_B/\beta_B R) - 2} \left(K_0 + \frac{D_B}{\beta_B R} \right). \quad (63)$$

В пренебрежении зависимостью K_0 от R уравнение (63) сводится при $l > 2$ к квадратному относительно R :

$$(l-2)R^2 - \left[l(l^2 - 1)K_0 R^* + (l-2)R^* + l \frac{D_B}{\beta_B} \right] R - l(l^2 - 2) \frac{D_B R^*}{\beta_B} = 0. \quad (64)$$

В случае $l = 2$ уравнение (64) имеет, очевидно, единственный отрицательный корень, что нефизично. Таким образом, нарастание относительной деформации формы выделения ξ_l/R может наступить, начиная с третьей гармоники. Действительно, при $l \geq 3$ уравнение (64) имеет единственное физическое решение

$$R_{C2}(l) = U_l R^* + (U_l^2 + V_l)^{1/2} R^*, \quad (65)$$

где

$$U_l \equiv l \frac{(l^2 - 1)K_0 + D_B/\beta_B R^*}{2(l-2)} + \frac{1}{2}, \quad (66)$$

$$V_l \equiv \frac{l(l^2 - 2)}{l-2} \frac{D_B}{\beta_B R^*}. \quad (67)$$

При $l = 3$ формулы (65)-(67) дают

$$R_{C2}(3) = \left(12K_0 + \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{D_B}{\beta_B R^*} \right) R^* + \left[\left(12K_0 + \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{D_B}{\beta_B R^*} \right)^2 + 21 \frac{D_B}{\beta_B R^*} \right]^{1/2} R^*. \quad (68)$$

Поставим теперь вопрос о наиболее быстро растущей гармонике возмущения круговой формы выделения при $R > R_{C1}(l)$. В случае $lD_B/\beta_B R \ll 1$, где $l \gg 1$ (развитая неустойчивость), как можно показать из формул (17), (52), (54), для номера l^* наиболее быстро растущей гармоники и соответствующей длины волны гармоники $\lambda^* = 2\pi R/l^*$ имеют место формулы

$$l^* = \left[R \frac{\exp(\Gamma_B/R^*) - \exp(\Gamma_B/R)}{3 \exp(\Gamma_B/R) \Gamma_B K_0} \right]^{-1/2}, \quad (69)$$

$$\lambda^* = 2\pi \left[\frac{3 \exp(\Gamma_B/R) \Gamma_B K_0 R}{\exp(\Gamma_B/R^*) - \exp(\Gamma_B/R)} \right]^{1/2}. \quad (70)$$

В случае малых пересыщений (28), (29) формулы (69), (70) дают

$$l^* = \left(\frac{R/R^*}{3K_0} \right)^{1/2} \sim \left(\frac{R}{R^*} \right)^{1/2}, \quad (71)$$

$$\lambda^* = 2\pi (3K_0 R R^*)^{1/2} \sim (R R^*)^{1/2}. \quad (72)$$

Предполагаемое условие $l^* \gg 1$ ($l^* > 10$), как следует из формулы (71), в случае малых пересыщений достаточно хорошо выполняется при $R/R^* > 1,5 \times 10^3$. Поскольку наиболее быстро растущей гармоникой произвольного возмущения формы выделения является гармоника с номером l^* , то относительный вклад этой гармоники в разложении искажения в ряд (39) увеличивается. Вследствие этого на боковой поверхности выделения будет возникать волнообразное искажение с длиной волны $\sim \lambda^*$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, теоретически рассмотрен диффузионный рост двумерного выделения новой фазы, расположенного на межзеренной границе конечной толщины δ , с учетом диффузионных потоков атомов примеси из глубины зерна к межзеренной границе. В различных предельных случаях при произвольных пересыщениях твердого раствора атомов примеси в межзеренной границе Δ_B найдена скорость роста выделения dR/dt (формулы (19)-(25)). Время роста выделения от радиуса R_1 до радиуса R_2 $\Delta t(R_1, R_2)$ (формула (27)) найдено как в случае малых пересыщений Δ_B (формулы (32)-(35)), так и в случае больших пересыщений (формулы (36)-(38)).

Проведен линейный анализ устойчивости круговой формы выделения малого радиуса ($R \ll L_B$) в процессе его роста ($R > R^*$) относительно произвольных малых возмущений его формы $\sum_l \xi_l \exp(il\varphi)$, $\xi_l \ll R$ (формула (39)) с учетом поверхностной кинетики атомов примеси на боковой поверхности выделения (граничное условие (41)). Обсуждаемые далее результаты (если специально не оговорено иное) получены в случае малых пересыщений твердого раствора атомов примеси в межзеренной границе ($\Delta_B \ll 1$).

Найдены пороговый радиус выделения $R_{C1}(l)$, выше которого нарастает амплитуда возмущения формы выделения $\xi_l(t)$ (формула (59)), и пороговый радиус $R_{C2}(l)$, выше которого нарастает амплитуда относительной деформации формы выделения $\xi_l(t)/R(t)$ (формулы (65)-(67)). Неустойчивость круговой формы выделения при произвольном значении D_B/β_B впервые наступает на второй гармонике ($l = 2$), соответствующий пороговый радиус $R_{C1}(2)$ дается формулой (60). Нарастание же относительной деформации формы выделения ξ_l/R начинается на третьей гармонике ($l = 3$), величина $R_{C2}(3)$ определяется формулой (68). Как следует из формул (59) и (65)-(67), возрастание роли поверхностной кинетики в переносе атомов примеси к выделению (рост отношения D_B/β_B) приводит к увеличению пороговых радиусов $R_{C1}(l)$ и $R_{C2}(l)$.

В случае развитой неустойчивости формы выделения (неустойчивости на гармониках с номерами $l \gg 1$) при произвольных пересыщениях твердого раствора атомов примеси в межзеренной границе Δ_B найдены номер наиболее быстро растущей гармоники l^* (формула (69)) и соответствующая длина волны гармоники λ^* (формула (70)). Предполагается при этом, что $lD_B/\beta_B R \ll 1$. В случае малых пересыщений ($\Delta_B \ll 1$) l^* и λ^* представлены соответственно формулами (71) и (72).

Автор благодарен академику НАН Украины В.Е. Сторижко за поддержку тематики данной работы.

DIFFUSION GROWTH AND MORPHOLOGICAL STABILITY OF TWO-DIMENSIONAL GRAIN BOUNDARY PRECIPITATES

A.V. Koropov

Institute of Applied Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,
58, Petropavlivska Str., 40000 Sumy, Ukraine
E-mail: ipfmail@ipfcentr.sumy.ua

Diffusion growth of two-dimensional precipitates at the grain boundary of a finite thickness was considered with due regard to the diffusion fluxes of impurity atoms from the grain volume to the grain boundary. Stability of the growing precipitates of a relatively small radius was analyzed with respect to the small random perturbations of its size and subject to the surface kinetics of impurity atoms at the grain boundary/precipitate profile. Threshold radii of the precipitates, above which the amplitude of the shape defect and the amplitude of the relative shape deformation of the precipitates rise, were found.

Keywords: SUPERSATURATED SOLID SOLUTIONS, AGING METAL ALLOYS, REACTOR MATERIALS, RADIATION RESISTANCE, MACROSCOPIC INCLUSIONS, PRECIPITATES, GRAIN BOUNDARIES, DIFFUSION GROWTH, MORPHOLOGICAL STABILITY.

ДИФУЗІЙНИЙ РІСТ І МОРФОЛОГІЧНА СТІЙКІСТЬ ДВОВИМІРНОГО ВИДІЛЕННЯ НОВОЇ ФАЗИ, РОЗТАШОВАНОГО НА МІЖЗЕРЕННІЙ ГРАНИЦІ

О.В. Коропов

Институт прикладной физики НАН Украины,
вул. Петропавлівська, 58, 40000, Суми, Україна
E-mail: ipfmail@ipfcentr.sumy.ua

Розглянуто дифузійний ріст двовимірного виділення нової фази, розташованого на міжзеренній границі скінченної товщини, з урахуванням дифузійних потоків атомів домішки з глибини зерна до міжзеренної границі. Проаналізована стійкість зростаючого виділення достатньо малого радіуса відносно довільних малих збурень його форми з урахуванням поверхневої кінетики атомів домішки на поверхні міжзеренна границя-виділення. Знайдені порогові радіуси виділення, вище яких зростає амплітуда викривлення форми і амплітуда відносної деформації форми виділення.

Ключові слова: ПЕРЕСИЧЕНІ ТВЕРДІ РОЗЧИННИ, СТАРІЮЧІ МЕТАЛЕВІ СПЛАВИ, МАТЕРІАЛИ РЕАКТОРОБУДУВАННЯ, РАДІАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ, МАКРОСКОПІЧНІ ВКЛЮЧЕННЯ, ВИДІЛЕННЯ НОВОЇ ФАЗИ, ГРАНИЦІ ЗЕРЕН, ДИФУЗІЙНИЙ РІСТ, МОРФОЛОГІЧНА СТІЙКІСТЬ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Я.Е. Гегузин, М.А. Кривоглаз, *Движение макроскопических включений в твердых телах* (М.: Металлургия: 1971).
2. Я.Е. Гегузин, *Диффузионная зона* (М.: Наука: 1979).
3. К.В. Чуистов, *Старение металлических сплавов* (К.: Наук. думка: 1985).
4. В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева, *Радиационные дефекты и набухание металлов* (К.: Наук. думка: 1988).
5. В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов, *Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов* (К.: Наук. думка: 2006).
6. В.В. Слезов, В.В. Сагалович, *УФН* **151**, **67** (1987) (V.V. Slezov, V.V. Sagalovich, *Phys. Usp.* **30**, **23** (1987)).
7. Н.О.К. Kirchner, *Metall. Trans.* **2**, **2861** (1971).
8. R.D. Vengrenovitch, *Acta Metall.* **30**, **1079** (1982).
9. Р.Д. Венгреневич, А.В. Москалюк, С.В. Ярема, *ФТТ* **49**, **13** (2007) (R.D. Vengrenovich, A.V. Moskalyuk, S.V. Yarema, *Phys. Solid State* **49**, **11** (2007)).
10. С.А. Кукушкин, С.В. Кузьмичев, *ФТТ* **50**, **1390** (2008) (S.A. Kukushkin, S.V. Kuz'michev, *Phys. Solid State* **50**, **1445** (2008)).
11. Л.С. Васильев, И.Л. Ломаев, Е.П. Елсуков, *ФММ* **107**, **152** (2009) (L.S. Vasil'ev, I.L. Lomaev, E.P. Elsukov, *Phys. Met. Metallogr.* **107**, **141** (2009)).
12. А.В. Коропов, *ФТТ* **46**, **1460** (2004) (A.V. Koropov, *Phys. Solid State* **46**, **1502** (2004)).
13. J.C. Fisher, *J. Appl. Phys.* **22**, **74** (1951).
14. Ю.М. Мишин, И.М. Разумовский, *ФММ* **53**, **756** (1982) (Yu.M. Mishin, I.M. Razumovskiy, *Phys. Met. Metallogr.* **53** No4, **120** (1982)).
15. Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман, *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах* (М.: Металлургия: 1986).
16. Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев, *Диффузия атомов и ионов в твердых телах* (М.: МИСИС: 2005).
17. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика. Ч.1* (М.: Физматлит: 2005).
18. А.В. Коропов, П.Н. Остапчук, В.В. Слезов, *ФТТ* **33**, **2835** (1991) (A.V. Koropov, P.N. Ostapchuk, V.V. Slezov, *Sov. Phys. Solid State* **33**, **1602** (1991)).

19. А.В. Коропов, В.В. Сагалович, *Поверхность. Физика, химия, механика* №6, 50 (1987).
20. А.В. Коропов, *ФТТ* **50**, 2093 (2008) (A.V. Koropov, *Phys. Solid State* **50**, 2184 (2008)).
21. А.В. Коропов, *Вестник СумГУ. Серия: Физика, математика, механика* №9(93), 49 (2006).
22. *Справочник по специальным функциям* (Ред. М. Абрамовиц, И. Стиган) (М.: Наука: 1979).
23. W.W. Mullins, R.F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **34**, 323 (1963).
24. S.R. Coriell, R.L. Parker, *J. Appl. Phys.* **36**, 632 (1965).
25. R.F. Sekerka, *J. Crystal Growth* **3-4**, 71 (1968).
26. J.S. Langer, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 1 (1980).
27. А.А. Чернов, *Современная кристаллография. Т.3. Образование кристаллов*, 7 (М.: Наука: 1980).
28. R.F. Sekerka, *Crystal growth – from fundamentals to technology*, 55 (Amsterdam: Elsevier B.V.: 2004).
29. Л.М. Мартюшев, Е.М. Сальникова, Е.А. Червонцева, *ЖЭТФ* **125**, 1128 (2004) (L.M. Martyushev, E.M. Sal'nikova, E.A. Chervontseva, *J. Exp. Theor. Phys.* **98**, 986 (2004)).