

УДК 539.724:539.219.3

## ОБОБЩЕНИЕ МОДЕЛИ ФИШЕРА ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

В.В.Красильников, С.Е.Савотченко\*

## GENERALIZATION OF THE FISHER MODEL OF NONEQUILIBRIUM GRAIN BOUNDARIES IN NANOSTRUCTURAL MATERIALS

V.V.Krasil'nikov, S.E.Savotchenko

*Белгородский государственный университет, kras@bsu.edu.ru,**\*Белгородский институт повышения квалификации и профессиональной переподготовки специалистов,  
savotchenko@hotmail.ru*

Предложено обобщение модели Фишера, описывающее зернограничную диффузию в случае неравновесных границ зерен. Неравновесность границ зерен учитывается посредством зависимости коэффициентов диффузии от времени, существенной при изучении диффузии в нанокристаллах. В рамках сформулированной модели получено обобщение решения Фишера для концентрации диффузанта в объеме зерна, рассчитана зависимость средней концентрации диффузанта с учетом неравновесных коэффициентов диффузии.

**Ключевые слова:** модель Фишера, неравновесные границы зерна, коэффициент диффузии, полубесконечная среда, нанокристалл, наноструктурные материалы

In this work, generalization of the Fisher model is proposed to describe grain boundary diffusion in the case of nonequilibrium grain boundaries. Nonequilibrium grain boundaries are considered with respect to the dependence of diffusion coefficients on time being important for studying diffusion in nanocrystals. Within the formulated model, we obtained generalized Fisher solution of diffusant concentration in a grain volume and the dependence of average diffusant concentration is calculated taking into account nonequilibrium diffusion coefficients.

**Keywords:** Fisher model, nonequilibrium grain boundaries, diffusion coefficient, semi-infinite medium, nanocrystal, nanostructure materials

### Введение

Результаты недавних исследований закономерностей диффузии показали, что коэффициент зернограничной диффузии в наноструктурных материалах определяется не только средним размером зерен, но и структурой границ зерен [1]. В [2] указано, что реальный диффузионный эксперимент с нанокристаллами происходит при зависящем от времени коэффициенте диффузии, что сказывается на его экспериментально измеряемом значении. Наличие зависимости коэффициента диффузии от времени объясняется тем, что границы зерен находятся в неравновесном состоянии в образцах, приготовленных незадолго до проведения экспериментов.

Целью данной работы является обобщение хорошо известной классической модели Фишера зернограничной диффузии [3] в случае, когда существенной является неравновесность границ зерен, приводящая к необходимости учета зависимости коэффициента диффузии от времени.

Рассмотрим обобщение модели Фишера изолированной границы зерна. Пусть граница зерна, лежащая параллельно плоскости  $xOz$ , представляет собой однородную прямоугольную пластину толщины  $\delta$ , расположенную в полубесконечном образце. При этом плоскость границы перпендикулярна поверхности нанокристалла (плоскость  $xOy$ ), на которую нанесен диффузانت. Ось  $Oy$  перпендикулярна зернограничному слою, а ось  $Oz$  — направлена в глубину образца перпендикулярно поверхности кристалла [4].

Предполагается также, что коэффициент диффузии  $D_b$  в фиксированный момент времени по границе зерна намного больше, чем коэффициент объемной диффузии (т.е. в зерне кристалла)  $D$ . Основным предположением, обобщающим модель Фишера, является то, что диффузия происходит вдоль неравновесных границ зерен. Следовательно, данные коэффициенты диффузии являются неравновесными. Это учитывается зависимостью коэффициентов диффузии от времени.

Зависимость от времени неравновесного коэффициента зернограницной диффузии в случае нестационарных границ зерен имеет вид [2]:

$$D_b(t) = D_{be} \exp(\Delta E(t)/k_B T), \quad (1)$$

где  $D_{be}$  — коэффициент зернограницной диффузии в случае равновесных границ,  $T$  — температура отжига,  $k_B$  — константа Больцмана,  $\Delta E(t)$  — избыточная энергия неравновесных границ зерен, приходящаяся на один атом. Для оценки релаксации этой энергии используется выражение [2]:

$$\Delta E(t) = \Delta E_0 \exp(-t/t_0), \quad (2)$$

где  $\Delta E_0$  — значение избыточной энергии границ зерен, до которого происходит релаксация, величина  $t_0$  представляет собой половину характерного времени уменьшения плотности внесенных зернограницных дислокаций (время релаксации). Характерное значение времени релаксации может быть приближенно оценено по формуле [2]:

$$t_0 = \frac{d^3 k_B T}{2008 D_e^s \mu \Omega},$$

где  $d$  — средний размер зерен,  $D_e^s$  — коэффициент зернограницной самодиффузии по равновесным границам зерен,  $\mu$  — модуль сдвига,  $\Omega$  — атомный объем.

Предположим, что неравновесный коэффициент объемной диффузии зависит от времени по закону, аналогичному (1):

$$D(t) = D_e \exp(\Delta E(t)/k_B T), \quad (3)$$

где  $D_e$  — коэффициент объемной диффузии в случае равновесных границ.

Учитывая предположения, сделанные Фишером, можно записать уравнение, описывающее распределение концентрации диффузанта в объеме зерна  $c_g(y, z, t)$ :

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 c_g}{\partial y^2}, \quad |y| \geq \delta/2, \quad z > 0, \quad t > 0. \quad (4)$$

Здесь было учтено, что диффузия в объем зерен происходит главным образом за счет проникновения из зернограницного слоя при отводе диффузанта в объем. Поэтому прямой объемной диффузией из источника в зерне можно пренебречь, т. е.

$$\frac{\partial^2 c_g}{\partial y^2} \gg \frac{\partial^2 c_g}{\partial z^2}.$$

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

$$c_g(y, z, 0) = 0, \quad z > 0. \quad (5)$$

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

$$c_g(y, 0, t) = c_0, \quad t > 0, \quad (6)$$

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

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

объем. Данное предположение формулируется в виде граничного условия:

$$c_g(\pm \delta/2, z, t) = c_b(z, t), \quad t > 0, \quad (7)$$

где  $c_b(z, t)$  — распределение концентрации диффузанта в границе зерна при  $y = \pm \delta/2$ . Учитывая симметрию задачи относительно срединной плоскости границы зерна, решение начально-краевой задачи для уравнения (4), удовлетворяющего начальному условию (5) и граничному условию (7), имеет вид:

$$c_g(y, z, t) = \frac{y - \delta/2}{2\sqrt{\pi}} \int_0^t c_b(z, \tau) D(\tau) \frac{e^{\frac{(y - \delta/2)^2}{4\Delta I(t, \tau)}}}{\Delta I(t, \tau)^{3/2}} d\tau, \quad (8)$$

$$y > \delta/2, \quad z > 0, \quad t > 0,$$

где  $\Delta I(t, \tau) = \int_{\tau}^t D(s) ds = I(t) - I(\tau)$ ,  $I(t) = \int_0^t D(s) ds$ . В об-

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

При построении приближенного решения Фишера предполагалось, что выражение (8) для концентрации за пределами зернограницного слоя может быть заменено решением уравнения диффузии из источника с постоянной концентрацией в однородной полубесконечной среде, поскольку границу зерен можно рассматривать как источник с постоянной концентрацией при диффузии в объем. В результате выражение (8) заменятся приближенным решением

$$c_g(y, z, t) = c_b(z, t) \operatorname{erfc}\left(\frac{y - \delta/2}{2\sqrt{I(t)}}\right), \quad (9)$$

где  $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$ , где  $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$ .

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

$$D_b(t) \frac{\partial^2 c_b}{\partial z^2} + \frac{2D(t)}{\delta} \frac{\partial c_g}{\partial y} \Big|_{|y|=\delta/2} = 0, \quad (10)$$

в котором учтено, что распределение концентрации диффузанта в границе в любой момент времени совпадает с распределением при малых  $t$ , т. е.  $\partial c_b / \partial t = 0$ . Подстановка в (10) выражения (9) приводит к уравнению:

$$\frac{\partial^2 c_b}{\partial z^2} - q^2(t) c_b = 0, \quad (11)$$

где  $q^2(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi} I(t)} \frac{D(t)}{\delta D_b(t)}$ . В уравнении (11)  $t$  является

параметром, поэтому (11) следует считать обыкновенным дифференциальным уравнением. Из краевых условий (6) и (7) следует условие

$$c_b(0, t) = c_0, \quad t > 0. \quad (12)$$

Поскольку ищется конечное на бесконечности решение, то следует использовать условие

$$c_b(z \rightarrow +\infty, t) = 0, \quad t > 0. \quad (13)$$

Решение уравнения (11), удовлетворяющее краевым условиям (12) и (13), имеет вид:

$$c_b(z, t) = c_0 e^{-q(t)z}, \quad z > 0, \quad t > 0. \quad (14)$$

Подставив (14) в (9), можно получить приближенное решение, обобщающее решение Фишера при

учете зависимости коэффициентов диффузии от времени:

$$c_g(y, z, t) = c_0 e^{-q(t)z} \operatorname{erfc}\left(\frac{y - \delta/2}{2\sqrt{I(t)}}\right). \quad (15)$$

Средняя концентрация диффузанта в тонком слое на глубине  $z$  в предположении, что граница зерен лежит в центре бикристалла, может быть записана в виде [4]:

$$\bar{c}(z, t) = \frac{2}{L} \int_{\delta/2}^{L/2} c_g(y, z, t) dy. \quad (16)$$

где  $L$  — размер бикристалла вдоль оси  $Oy$ . При выводе формулы (16) в [4] пренебрегается количеством диффузанта в границе зерна в силу малости толщины границы зерна по сравнению с  $L$  и учитывается, что при самодиффузии в чистых металлах эффекты сегрегации на границах зерен отсутствуют.

Подстановка (15) в (16) приводит к выражению для средней концентрации диффузанта:

$$\bar{c}(z, t) = \frac{2c_0}{L} e^{-q(t)z} \left\{ 2\sqrt{\frac{I(t)}{\pi}} \left( 1 - e^{-\frac{(L-\delta)^2}{16I(t)}} \right) + \frac{L-\delta}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{L-\delta}{4\sqrt{I(t)}}\right) \right\}. \quad (17)$$

Так как логарифм средней концентрации (17) линейно зависит от глубины проникновения диффузанта  $z$ , то  $\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial z} = -q$ , откуда можно выразить экспериментально определяемую величину:

$$\delta D_b(t) = \frac{2D(t)}{\sqrt{\pi I(t)}} \left( -\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial z} \right)^{-2}. \quad (18)$$

Выражение (18) позволяет учесть зависимость коэффициента диффузии от времени, что является обобщением решения Фишера на случай нестационарных границ зерен.

Если учесть зависимости (2) и (3), используемые для диффузии по нестационарным границам зерен, то входящий в обобщения решения Фишера (15) и (18) интеграл  $I(t)$  примет вид:

$$I(t) = D_e t_0 \int_0^{t/t_0} \exp\left(\frac{\Delta E_0}{k_B T} e^{-z}\right) dz. \quad (19)$$

Следует отметить, что интеграл (19) может быть выражен через специальную функцию  $Ei(z)$ , называемую интегральной экспонентой:

$$I(t) = D_e t_0 \left\{ Ei\left(\frac{\Delta E_0}{k_B T}\right) - Ei\left(\frac{\Delta E_0}{k_B T} e^{-t/t_0}\right) \right\}. \quad (20)$$

Если диффузия происходит по стационарным границам, то  $\Delta E_0 = 0$  и коэффициенты диффузии становятся постоянными и равными равновесным значениям:  $D_b = D_{be}$ ,  $D = D_e$ . Тогда из (19) следует  $I(t) = D_e t$ . В этом случае (15) переходит в классическое решение Фишера [3], а (18) — в известное выражение [4]:

$$\delta D_{be} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_e}{t}} \left( -\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial z} \right)^{-2}.$$

Полученные в данной работе соотношения, обобщающие решение Фишера, позволят интерпретировать экспериментальные данные по измерениям коэффициента зернограницной диффузии в нанокристаллах. В частности, в [1] было показано, что в субмик-

рокристаллическом молибдене коэффициент диффузии никеля увеличивается на два-три порядка с уменьшением температуры отжига по сравнению с диффузией в крупнозернистом молибдене. Такое поведение коэффициента зернограницной диффузии связывается с неравновесным состоянием границ зерен в субмикрокристаллическом материале, формируемым в процессе интенсивной пластической деформации.

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

В заключение следует отметить, что использование произвольной зависимости коэффициента диффузии от времени (любой другой, отличной от (1-3)) необходимо в связи развитием методов управления диффузионно-контролируемыми процессами в различных технологиях создания новых наноструктурных материалов. В частности, учет зависимости коэффициента диффузии от времени может применяться для управления процессом установления стационарного распределения примесей в кристалле [5]. Непрерывное изменение коэффициента диффузии с течением времени можно получить, непрерывно меняя температуру кристалла, поскольку коэффициент диффузии зависит от температуры по экспоненциальному закону  $D(t) = D_0 \exp(-E_d/k_B T(t))$ , где  $T(t)$  — температура испытания,  $E_d$  — энергия активации диффузии и миграции,  $D_0 = a v^2$ ,  $a$  и  $v$  — длина и частота перескоков. Таким образом, управляя зависимостью температуры от времени  $T(t)$ , можно анализировать диффузионно-контролируемые процессы, имеющие большое значение для технологии создания наноструктурных жаропрочных сплавов [6].

1. Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Раточка И.В., Псахье С.Г., Колобов Ю.Р. Зернограницная диффузия никеля в субмикрокристаллическом молибдене, полученном интенсивной пластической деформацией // Письма в ЖТФ. 2008. Т.34. Вып.4. С.1-7.
2. Назаров А.А. Зернограницная диффузия в нанокристаллах при зависящем от времени коэффициенте диффузии // ФТТ. 2003. Т.45. Вып.6. С.1112-1114.
3. Fisher J.C. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion // J. of Appl. Phys. 1951. V.22. №1. P.74-77.
4. Kaur I., Mishin Y., Gust W. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1995. 512 p.
5. Панкратов Е.Л. Управление динамикой диффузионных процессов временным изменением коэффициента диффузии // ЖТФ. 2004. Т.74. Вып.1. С.115-119.
6. Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. 184 с.

## References

1. Grabovetskaia G.P., Mishin I.P., Ratochka I.V., Psakh'e S.G., Kolobov Iu.R. Zernogranichnaia diffuziia nikelia v submikrokristallicheskom molibdene, poluchennom intensivnoi plasticheskoi deformatsiei [Grain-boundary nickel diffusion in submicrocrystalline molybdenum obtained by severe plastic deformation]. *Pis'ma v ZhTF – Technical Physics Letters*, 2008, vol. 34, issue 4, pp. 1-7.
2. Nazarov A.A. Zernogranichnaia diffuziia v nanokristallakh pri zavisiashchem ot vremeni koeffitsienta diffuzii [Grain-boundary diffusion in nanocrystals at the diffusion coefficient depending on time]. *FTT – Physics of the Solid State*, 2003, vol. 45, issue 6, pp. 1112-1114.
3. Fisher J.C. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion. *J. of App. Phys.*, 1951, vol. 22, no. 1, pp. 74-77.
4. Kaur I., Mishin Y., Gust W. *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1995. 512 p.
5. Pankratov E.L. Upravlenie dinamiko diffuzionnykh protsessov vremennym izmeneniiem koeffitsienta diffuzii [Controlling the diffusion processes dynamics by time variation of the diffusion coefficient]. *ZhTF – Technical Physics*, 2004, vol. 74, issue 1, pp. 115-119.
6. Kolobov Iu.R. Diffuzionno-kontroliruemye protsessy na granitsakh zeren i plastichnost' metallicheskih polikristallov [Diffusion-controlled processes in the grain boundaries and plasticity of metal polycrystals]. Novosibirsk, "Nauka" Publ., the RAS Siberian branch, 1998. 184 p.