

Методика оценки величины коэффициента зернограничной диффузии примеси в металлах на основе численного решения задачи Фишера

Ю.Б. Какурин, Н.А. Какурина, А.Г. Захаров

Диффузионные процессы существенным образом определяют эксплуатационные свойства материалов. Особенное влияние имеет зернограничная (ЗГ) диффузия - диффузия в твердых поликристаллических телах, сосредоточенная в узких зонах на границах зерен с различной кристаллографической ориентацией. Благодаря высокой концентрации дефектов на этих границах, диффузионный перенос по ним протекает значительно быстрее, чем в их объемах. Исследования ЗГ диффузии ведутся очень давно [1], но в настоящее время наблюдается новый всплеск интереса по этой тематике. Это обусловлено разработкой и широким внедрением технологий субмикро- и нанокристаллических и наноструктурированных материалов [2,3] с применением различных обработок. Практически все авторы экспериментальных работ отмечают большой разброс не только значений, но и порядков величин коэффициентов ЗГ диффузии атомов примеси в металлах одного типа, но различающихся по структуре (например, поликристаллический и наноструктурированный никель). Причиной разброса наряду с фактором неравновесного состояния границ зерен в таких материалах, в том числе, может быть некорректный выбор способа определения коэффициента ЗГ диффузии.

Общепризнано считается [4-6], что основной моделью процесса зернограничной диффузии, является модель Фишера [1]. В этой модели граница рассматривается в виде однородной изотропной пластины шириной δ , расположенной перпендикулярно поверхности, между двумя полубесконечными зернами, коэффициент диффузии атомов в которой D' отличается от коэффициента диффузии в объеме D (рис.1).

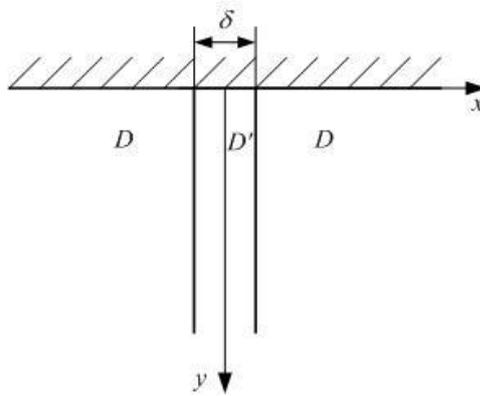


Рис.1. – Модель границы зерен по Фишеру

Математической основой модели процесса диффузии является дифференциальное уравнение, представляющего собой 2-й закон Фика для двумерного случая, с соответствующими начальными и граничными условиями, а также условием баланса вещества в границе. Концентрационный профиль, получаемый в результате решения, имеет вид так называемого «диффузионного клина» [4]. Для экспериментального определения величины D' , как правило, используют линейную аппроксимацию концентрации примеси от координаты и определяют тангенс угла ее наклона (в некоторых случаях, непосредственно угол наклона диффузионного клина), величина которого связана с коэффициентом D , временем диффузионного процесса t , и произведением $\delta D'$ [4,5]. Чтобы обеспечить нормальную точность определения D' , необходимы адекватный выбор условий эксперимента и метода математического описания результатов эксперимента по модели Фишера. Последний, как правило, строится на основе аналитического решения диффузионной задачи Фишера с использованием ряда упрощений и допущений, что приводит к классификации режимов ЗГ диффузии [6]. Как минимум, выделяют два параметра λ и β и условия для них:

$$\lambda = \frac{\delta}{\sqrt{Dt}} \ll 1 \quad \text{и} \quad \beta = \lambda \frac{D'}{D} \ll 1 \quad (1)$$

Как правило, эти условия соответствуют низким температурным отжигам в малом диапазоне ($T=0,5T_{пл} \div 0,7T_{пл}$), малым временам диффузии, большим отношениям $\frac{D'}{D}$ и узким диффузионным клиньям. В случае если условия эксперимента приводят к искажению экспоненциальной формы диффузионного клина, применение линеаризуемых форм для обработки результатов эксперимента, как отмечают в [4], является “незаконным”. В этом случае необходимо использовать численное решение рассматриваемой задачи.

Выполнение численного решения задачи Фишера, как показано в [7,8], позволяет значительно расширить ее применение для ряда практически важных задач.

В настоящей работе излагается методика оценки величины коэффициента ЗГ диффузии в металлах, которой можно воспользоваться, не заботясь о выполнении условий (1).

Согласно предлагаемой методике для вычисления D' атомов какой-либо примеси в металле необходимо, во-первых: получить информацию о значении коэффициента диффузии атомов этой примеси в объеме зерна при данной температуре. Это можно сделать двумя способами: либо рассчитать по закону Аррениуса, либо определить экспериментально одним из известных способов [9]. Затем из результатов эксперимента диффузионного отжига следует определить глубины максимального проникновения атомов примеси в объем зерна L и межзеренную область L' для одного и того же значения концентрации примеси. Наиболее подходящими в данном случае являются автордиографические методы и методы электронной микроскопии. Далее, используя численное решение задачи Фишера [8], необходимо провести серию вычислительных экспериментов, целью которых является построение теоретической зависимости отношения глубин $\frac{L'}{L}$ от

отношений $\frac{D'}{D}$ для заданных значений D и t . На установленной зависимости остается отыскать точку, соответствующую экспериментально определенному отношению $\frac{L'}{L}$, и произвести вычисление D' .

Приведем пример расчета по предлагаемой методике. Для этого воспользуемся условиями и результатами эксперимента из работы [10]. На рис. 2 приведены результаты численного расчета по задаче Фишера, представляющие собой линии равной концентрации атомов меди в поликристаллическом никеле с $\delta = 100\text{\AA}$. Температура диффузии $T = 1073\text{K}$, время $t=5$ часов. Для удобства обозначения параметров L и L' , приведены графики изоконцентрационных линий, соответствующие значению $\frac{D'}{D}=10$.

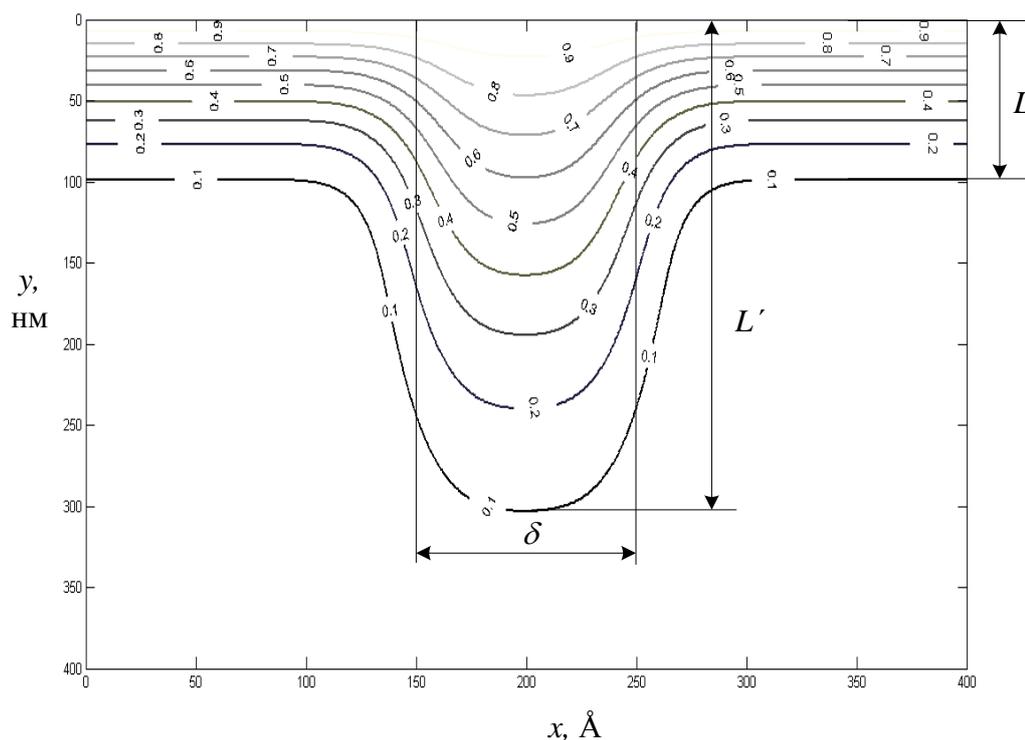


Рис. 2. – Изолинии меди в никеле в процессе ЗГ диффузии

Важно отметить заметное влияние на распределение концентрации атомов примеси так называемой боковой диффузии, которая существенна

даже при выбранном времени, но которой зачастую пренебрегают в расчетах D' , что является одним из источников погрешности в определении коэффициента 3Γ диффузии.

На рис. 3 прямой сплошной линией изображена рассчитанная зависимость отношения глубин $\frac{L'}{L}$ от $\frac{D'}{D}$ для изоконцентрационной линии со значением 0,1 (значение коэффициента диффузии меди в объеме зерна поликристаллического никеля при указанной температуре взято из [10] и составляет $D=2\cdot 10^{-17}\text{ м/с}^2$). На ней отметим точку, соответствующую экспериментальному значению $\frac{L'}{L}\approx 600$. Как видно этому отношению удовлетворяет $\frac{D'}{D}=6\cdot 10^5$, из чего заключаем, что $D'=1,2\cdot 10^{-11}\text{ м/с}^2$.

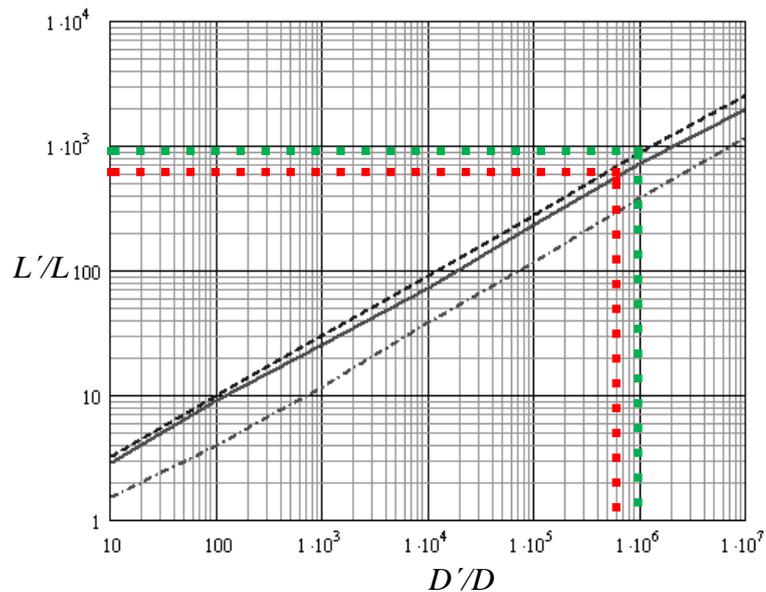


Рис. 3. – Графики для примера расчетов D' и $\frac{L'}{L}$

Полученное значение совпадает в пределах погрешности вычислений с D' , приводимым в работе [11], рассчитанным авторами с использованием метода линейной аппроксимации координатной зависимости концентрации атомов, как было сказано выше, что подтверждает корректность

предлагаемой методики. Кроме того, на рис. 3 пунктирной и штрихпунктирной линиями показаны рассчитанные графики зависимостей отношений глубин и коэффициентов диффузии для значений $D=2\cdot 10^{-20}\text{ м/с}^2$ и $D=2\cdot 10^{-25}\text{ м/с}^2$ соответственно.

Возможно решение и обратной задачи, когда по известным значениям D , D' можно оценить величину максимальной глубины ускоренной диффузии примеси по границе зерен L' или отношение $\frac{L'}{L}$. Например, теоретический расчет с использованием графика на рис. 3 позволяет утверждать, что при диффузии серебра в субмикроструктурную медь с размером зерна 300 нм, обработанную воздействием интенсивной пластической деформации, при температуре 423 К, отношении коэффициентов $\frac{D'}{D}=10^6$ и $D = 2\cdot 10^{-20}\text{ м/с}^2$ [3] глубина 3Г диффузии будет в 900 раз превышать объемную. Такое использование численного решения задачи Фишера целесообразно при оптимизации толщин металлических и других покрытий, применяемых, например, в производстве проводов [12] или сенсорной техники [13].

Разработанная методика оценки величины коэффициента 3Г диффузии примеси в металлах не требует исследования послойной активности или распределения концентрации в границе зерен, как при использовании металлографических методов. Кроме того, расчет D' не сопровождается упрощениями или допущениями в моделировании физического процесса 3Г диффузии. Таким образом, методику можно рекомендовать для использования в теоретических исследованиях роли примесей в диффузионно-контролируемых процессах в металлах и экспериментах с широким варьированием параметров диффузионного отжига.

Литература:

1. Fisher J.C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion // J.Appl. Phys. – 1951. – Vol. 22, no. 1. – P. 7477.
2. О.Е. Положенцев, В.В. Шаповалов и др. Динамика наноразмерной атомной структуры новых наноструктурированных конденсированных материалов для возобновляемых источников тока на основе нанокompозита V2O5/Fe/LiF в цикле зарядка-разрядка [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, № 4. Часть 2 – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1465> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
3. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г. и др. Роль диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов [Текст] // Композиты и наноструктуры, 2009. – №2. – С. 5–24.
4. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах [Текст]: Монография / Б.С. Бокштейн. – М.: Metallurgy, 1986. – 224 с.
5. Любов, Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах [Текст] / Б.Я. Любов. – М.: Наука, 1981. – 296 с.
6. Kaur. I., Mishin Yu., and Gust W. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. – Chichester, New York, Toronto: John Wiley & Sons Ltd, 1995. – 512 p.
7. Какурин Ю.Б., Захаров А.Г., Котов В.Н. Моделирование массопереноса в неоднородных полупроводниковых структурах [Текст] // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – №6. – С. 22 – 25.
8. Какурин Ю.Б., Захаров А.Г., Филипенко Н.А. Моделирование процессов массопереноса в неоднородных твердых телах с учетом электродиффузии [Текст] // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. – 2009. – № 2. – С. 35 – 37.
9. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах [Текст]: Монография / Б.С. Бокштейн. – М.: Metallurgy, 1978. – 312 с.

10. Миколайчук М.А., Князева А.Г., Грабовецкая Г.П., Мишин И.П. Изучение влияния механических напряжений на диффузию в пластине с покрытием [Текст]. //Вестник ПНИПУ. Механика, 2012. – №3. С. 120 – 134.
11. Сравнительные исследования зернограничной диффузии меди в субмикро-и крупнокристаллическом никеле / Г.П. Грабовецкая, И.В. Раточка и др. // Физика металлов и металловедение. –1997. – Т. 83, № 3. – С. 112–116.
12. Чайко В.Ю. Диффузия в тонких металлических покрытиях на медной проволоке [Текст] //Наука и Техника, 2006. – № 5. С. 3– 9.
13. Моисеева Т.А., Мясоедова Т.Н. и др. Разработка газочувствительного элемента на основе пленок оксидов меди для датчика аммиака [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, № 4. Часть 1 – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1465> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.