
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 669.3:620.186:620.186.2

ПАРАМЕТРЫ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СЕГРЕГАЦИИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБЪЕМНЫХ ФАЗ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ И ХИМИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А.Н. Смирнов
e-mail: a.smirnov@misis.ru

Московский институт стали и сплавов (Технологический университет), г. Москва, Россия

Статья поступила 19 февраля 2005 г.

Введение

В бинарных системах уменьшение поверхностной энергии системы возможно при неизменной величине суммарной площади поверхностей раздела. Это уменьшение связано с изменением химического состава поверхностей. В поликристаллических образцах может меняться химический состав не только внешних, но и внутренних поверхностей раздела — границ зерен (ГЗ), межфазных границ. Распределение элементов между зерном и границей (равновесная зернограничная сегрегация — ЗГС) обратимо с термодинамической точки зрения, т. е. между веществом в зерне и в границе устанавливается термодинамическое равновесие.

В системах с ограниченной растворимостью при достижении предела растворимости образуется вторая фаза. Однако в поликристаллическом образце 2-ой элемент имеет другую возможность: он может сегрегировать в ГЗ, если понижает поверхностное натяжение ГЗ, еще до того как будет достигнута предельная растворимость в объеме.

В модели Гуггенгейма [1] ГЗ представляет собой тонкую однородную пластину, вставленную между двумя зернами, ширина которой много меньше размера зерен. Вторым элементом может распределяться в ГЗ между несколькими слоями, а концентрация второго компонента во всех слоях одинакова. В дальнейшем было показано [2], что концентрация второго компонента убывает по тому или иному закону от центрального слоя границы по направлению к объему соседних зерен, симметрично или несимметрично в зависимости от типа и строения ГЗ. При этом нельзя исключить того, что фаза может образоваться не только в зерне, но и в ГЗ. Мы будем называть эту фазу сегрегационной или зернограничной (ЗГФ). О природе этой фазы были высказаны различные предположения. Они касались как ее атомной, так и электронной структуры. Основная идея заключалась в том, что ЗГС приводит к своеобразному фазовому переходу, связанному с образованием зародыша новой фазы, двух — или трехмерной, конфигурация атомов в которой похожа на ближайшую (по составу) фазу в зерне, и что химические связи в этом «зародыше» похожи на связи в объемной фазе [3—10].

Основной целью настоящей работы является анализ экспериментальных данных, имеющих отношение к ответу на вопрос, как связаны между собой ЗГФ и равновесная ей объемная фаза; конкретнее, как соотносятся составы этих фаз.

1. Теория

1.1. Изотерма Лангмюра—МакЛина

Для анализа ЗГС чаще всего используют изотерму МакЛина [3, 11], которая для разбавленных растворов аналогична изотерме Лангмюра для адсорбции газа на внешней поверхности:

$$\frac{X_b}{X_b^0} = \frac{bX}{1 + bX}, \quad (1)$$

где X_b и X — атомная доля примеси в ГЗ и объеме, b — коэффициент обогащения ГЗ, а X_b^0 — доля доступных для сегрегации в ГЗ мест ($X_b^0 \leq 1$).

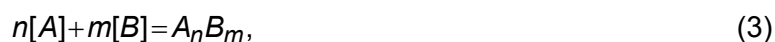
Исследование поверхностей зернограничного излома с использованием ионного распыления [2, 12] показало, что избыток второго компонента сосредоточен в нескольких атомных слоях (1—1,5 нм) по обе стороны ГЗ, но распределение избытка примеси в области ГЗ неравномерно — максимум приходится на первый от поверхности межзеренного скола слой. Это означает, что экспериментально определяемая величина X_b соответствует усреднению по анализируемому данным методом количеству слоев (например, при ОЭС исследованиях от 2 до 10 монослоев). При неравномерном распределении примеси в ГЗ изотерму вида (1) можно писать, как для всей области, где есть сгущение примеси на ГЗ (X_b , X_b^0), так и для каждого атомного слоя в отдельности (X^{ib} , X_0^{ib} , где i — номер слоя, а X_0^{ib} — максимальная доля доступных мест для сегрегации в слое). Поскольку наибольшее количество сегрегированного вещества сосредоточено в первом, наиболее обогащенном слое, то изотерма (1) в форме

$$\frac{X}{X^{1b}} = \frac{1}{b X_0^{1b}} + \frac{X}{X_0^{1b}} \quad (2)$$

позволяет оценить максимальную долю доступных мест для сегрегации в первом слое — X_0^{1b} . В дальнейшем эти значения X_0^{1b} , X_b^0 будут сопоставлены с концентрацией второго компонента в фазе — X^{Ph} , находящейся в равновесии с твердым раствором.

1.2. Соотношение между X_b^0 и X^{Ph}

Рассмотрим реакцию образования фазы стехиометрического состава в бинарном растворе, при достижении в зерне предела растворимости X_0 :



где A и B — растворитель и растворенное вещество, а n и m — соответствующие количества молей. Энергия Гиббса образования этой фазы — $G_{A_nB_m}$ связана со значениями химических потенциалов компонентов в зерне μ_A и μ_B соотношением [13]:

$$n\mu_A + m\mu_B = G_{A_nB_m}. \quad (4)$$

Перепишем соотношение (4), используя молярные доли компонентов:

$$X_B = X^{Ph} = \frac{m}{n+m} \text{ и } X_A = \frac{n}{n+m} = 1 - X^{Ph},$$

здесь X^{Ph} — молярная доля второго компонента в фазе стехиометрического состава (например, $X^{Ph} = 0,25$ при образовании фазы A_3B в твердом растворе $A—B$):

$$(1 - X^{Ph})\mu_A + X^{Ph}\mu_B = G_{A_nB_m}. \quad (5)$$

В случае ГЗ, полагая, что X_b^0 соответствует составу образующейся ЗГФ, аналогом уравнения (5) будет соотношение:

$$(1-X_b^b)\mu_A^b + X_b^b\mu_B^b = G^b, \quad (6)$$

где X_b^0 — максимальная доля доступных мест в ГЗ, а G^b — энергия Гиббса образования ЗГФ. В равновесном состоянии химические потенциалы компонентов одинаковы, т.е. $\mu_i = \mu_i^b = \mu_i$, где $i=A$ или B соответственно. Вычитая из уравнения (5) уравнение (6), получим, что

$$X_b^b = X^{Ph} - \frac{\Delta G}{\Delta \mu}, \quad (7)$$

где $\Delta G = G_{A_n B_m} - G^b$ соответствует разнице энергий Гиббса образования фазы в зерне и в ГЗ, а $\Delta \mu = \mu_A - \mu_B$ и определяется природой A и B . Как видно из (7) значения X_b^0 и X^{Ph} могут отличаться друг от друга, причем это отличие может быть разным по знаку, но вероятно малым по абсолютной величине, что отвечает наблюдаемому сходству между конфигурацией атомов и химических связей в «зародыше» ЗГФ и объемной фазе [3—10].

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Были проанализированы экспериментальные данные, полученные при исследовании ЗГС в сплавах медь–сурьма [14—16] и железо–олово [3]. Содержание примеси в ГЗ рассчитано по данным Оже–спектроскопии. Для калибровки Оже–спектров, полученных с межзеренной поверхности поликристаллических образцов, использовали либо антимониды, либо сплавы Fe—Sn известного состава. Исследование поверхностей излома показало, что при разрушении образца сегрегирующий элемент распределяется поровну между двумя поверхностями, поэтому анализировали только одну из двух образующихся при разрушении поверхностей. Анализ с использованием ионного распыления показал [14—17], что избыточное по сравнению с объемом содержание примеси распределено по четырем первым от поверхности скола слоям ГЗ, а максимум приходится на первый слой. Доля сурьмы, приходящаяся на первый от поверхности слой, составляла от 0,37 до 0,46 (рис. 1), в среднем примерно 0,4, от общего содержания Sb в четырех слоях [16]. Для расчета атомной доли примеси в первом слое X^{1b} в сплавах железа считали, что в нем сосредоточено третья часть олова [17].

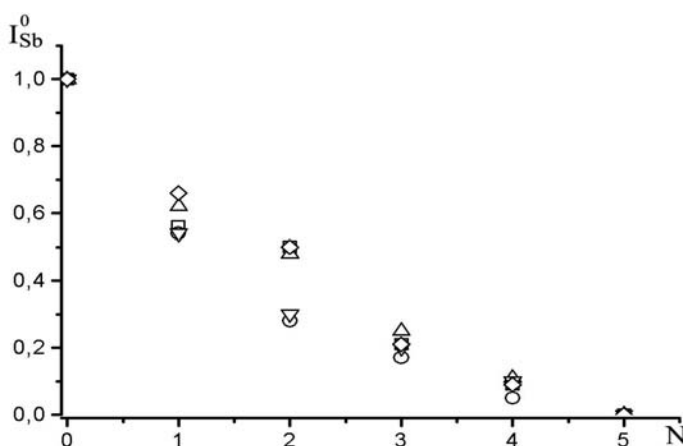


Рис. 1. Концентрационный профиль:

I_{Sb}^0 — интенсивность Оже–сигнала, обусловленная избыточным, по отношению к объему, количеством атомов Sb;
 N — количество удаленных (распыленных) слоев

Сопоставление найденных значений X_0^{1b} и X_b^0 (уравнение 1, 2; рис. 2) с данными о составе фаз [18], находящимися в равновесии с твердым раствором — X^{Ph} (таблица), показывает хорошее соответствие. Однако, если в сплавах Cu—Sb лучшее соответствие наблюдается между значениями X_0^{1b} и X^{Ph} (разница составляет от 10,5 % до 22,5 %), то в сплавах Fe—Sn к X^{Ph} ближе значение X_b^0 (разница от 2,5 % до 14 %). Можно также отметить, что если в сплавах медь—сурьма значение X^{Ph} превосходит как, X_b^0 так и X_0^{1b} , то в сплавах железо—олово X^{Ph} больше X_b^0 , но меньше X_0^{1b} . Отмеченные особенности, могут являться как следствием экспериментальных ошибок при определении значений X_b и построении концентрационных профилей, так и допущений при расчетах, но не противоречат термодинамическому анализу и рассмотренному в пункте 1.2 соотношению между X_b^0 и X^{Ph} .

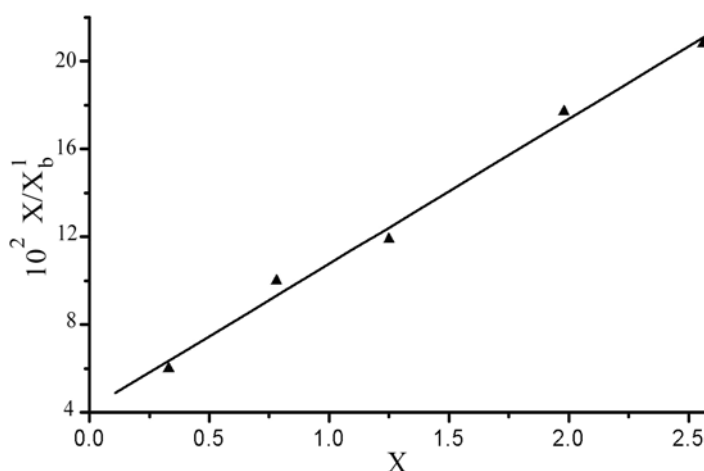


Рис. 2. Изотерма сегрегации сурьмы на ГЗ Cu в координатах линейной формы уравнения Мак Лина ($T = 873$ K)

Значения X_0^{1b} , X_b^0 и концентрация сурьмы или олова в фазах — X^{Ph} , находящихся в равновесии с твердым раствором [18]

Система	Cu—Sb				Fe—Sn					
Температура, К	673	733	803	873	773	823	873	923	1023	1123
Фаза, находящаяся в равновесии с твердым раствором	δ	γ	β		FeSn		Fe ₃ Sn ₂		Fe ₃ Sn	
Значение X^{Ph} (ат. %)	18,5	15,3	20,4	19,7	50		40		25	
Значение X_0^{1b} (ат. %)	16,1	13,7	15,8	16,7	56		45		31	
Значение X_b^0 (ат. %)	10,4	9,8	10,3	11	43		36		26	

Заключение

Таким образом, анализ теоретических и экспериментальных данных позволяет, на основе предположения об образовании при насыщении ГЗ зернограничной (сегрегационной) фазы, сделать вывод о близости ее состава и состава равновесной ей фазы в объеме.

Список литературы

1. Гуггенгейм Е.А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. М.: Госхимиздат, 1941. 257 с.
2. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами Оже — и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Металлургия, 1987. 598 с.
3. Hondros E.D., Seah M.P. The theory of grain boundary segregation in terms of surface adsorption analogies // Metall. Trans., 1977. Vol. 8A. P. 1363—1371.
4. Guttman M. Grain boundary segregation, two dimensional compound formation, and precipitation // Metall. Trans., 1977. Vol. 8A. P. 1383—1401.
5. Ashby M.F., Spaepen F., Williams S. The structure of grain boundaries described as a packing of polyhedra // Acta Metall., 1978. Vol. 26. P. 1647—1663.
6. Losch W. A new model of grain boundary failure in temper embrittled steel // Acta Metall., 1979. Vol. 27. P. 1885—1992.
7. Briant C.L., Messmer R.P. Electronic effects of sulphur in nickel. A model for grain boundary embrittlement // Philosophical Magazine, 1980. Vol. 42B, № 4. P. 569—576.
8. Hashimoto M., Ishida Y., Yamamoto R., Doyama M. Atomic studies of grain boundary segregation in Fe—P and Fe—B alloys. Atomic structure and stress distribution // Acta Metall., 1984. Vol. 32. P. 1—11.
9. Бокштейн Б.С., Гельцер И.С., Гликман Е.Э., Никольский Г.С. Зернограницная сегрегация в системах переходный металл — металлоид // Структура и свойства внутренних границ раздела в металлах и полупроводниках. Воронеж: ВПИ, 1988. С. 4—8.
10. Briant C.L. On the chemistry of grain boundary segregation and grain boundary fracture // Metall. Trans., 1990. Vol. 21A. P. 2339—2354.
11. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат, 1960. 322 с.
12. Смирнов А.Н., Меньшиков О.Д., Сиденко А.М., Харькевич С.И. К исследованию зернограницной сегрегации в системе медь—сурьма методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии //Заводская лаборатория, 1990. № 12. С. 63—65.
13. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1987. 688 с.
14. Бокштейн Б.С., Никольский Г.С., Смирнов А.Н. Зернограницная сегрегация сурьмы в сплавах медь—сурьма // Физика металлов и металловедение, 1991. № 8. С. 140—144.
15. Бокштейн Б.С., Смирнов А.Н. Анализ зернограницной сегрегации в сплавах медь—сурьма// Материаловедение, 2003. № 11. С. 21—25
16. Bokstein B., Smirnov A. Grain boundary segregation in Cu—Sb alloys // Materials Letters, 2003. Vol. 57. P. 4501—4504.
17. Смирнов А.Н. Анализ зернограницной сегрегации фосфора, олова в сплавах α -железа // Изв. вуз. Черная металлургия, 2004. № 9. С. 3—5
18. Binary Alloy Phase Diagrams / Editor T.B. Massalski, Ohio.: American Society for Metals, 1986. 2224 p.