

CHEMIE ROZHRAŇÍ V PEVNÝCH LÁTKÁCH

PAVEL LEJČEK

Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8, e-mail: lejcekp@fzu.cz

Došlo dne 3.IV. 1997

Obsah

1. Úvod
2. Termodynamický popis rovnovážné segregace příměsí na hranicích zrn
 - 2.1. Segregační izotermy
 - 2.2. Teplotní závislost segregace
 - 2.3. Vliv typu rozhraní
 - 2.4. Anizotropní segregace
3. Predikce segregačního chování hranic
 - 3.1. Význam rozpustnosti v pevném stavu na segregaci příměsí na hranicích zrn
 - 3.2. Diagramy segregace příměsí na hranicích zrn
 - 3.3. Vztah mezi entalpií a entropií segregace
4. Vliv segregace příměsí na kohezi hranic zrn
5. Závěr

1. Úvod

Krystalické pevné látky jsou charakterizovány periodickým uspořádáním jednotlivých atomů v krystalové mřížce. Jejich vnitřní uspořádání je tedy možné popsat mnohem lépe než atomární uspořádání amorfních pevných látek, kapalin či plynů. Pravidelnost uspořádání atomů však zákonitě přináší možnost existence poruch krystalové mřížky. Takových poruch je celá řada: od bodových (vakance, intersticiály) přes čarové (dislokace a disklinace), plošné (fázová rozhraní, hranice zrn, vrstevné chyby) až po objemové (precipitáty, částice druhé fáze).

Přítomnost poruch v krystalové mřížce má za následek změnu vlastností pevné látky v porovnání s dokonalým krystalem. Např. nadměrné množství vakancí urychluje difuzi atomů mřížkou, dislokace umožňují plastickou de-

formaci kovů, částice druhé fáze či precipitáty materiál zpevňují. Při výběru materiálu pro technickou aplikaci je proto třeba počítat i s přítomností poruch a jejich vlivem na celkové chování.

Jednou z nejdůležitějších poruch, které ovlivňují vlastnosti materiálu jsou hranice zrn (krystalů). Jsou to oblasti styku dvou sousedních, vzájemně různě natočených krystalů. Atomární struktura hranic se liší od struktury ideálního krystalu: jednotlivé atomy jsou tu vysunuty z mřížkových poloh obou sousedních krystalů a představují přechod mezi těmito mřížkami. Obvykle se jedná o menší počet atomů (šířka hranice je jen několik málo atomárních vrstev), tvořících tzv. strukturní jednotky, které se pravidelně opakují podél hranice. Konkrétní uspořádání strukturní jednotky závisí jednak na ose a úhlu natočení obou sousedních zrn, jednak na poloze hranice mezi takto natočenými krystaly. Vzhledem k odlišnému atomárnímu uspořádání v porovnání s vnitřkem krystalu má hranice zrn i odlišnou (vyšší) energii, která navíc nabývá různých hodnot pro různé krystalografické orientace hranic zrn. Ke snížení volné energie hranic zrn a tudíž volné energie systému, obsahujícího hranici, dochází např. redistribucí atomů příměsí v materiálu a jejich akumulací na hranicích zrn, tedy obohacením hranic o atomy příměsí. Tato segregace příměsí na hranicích zrn může vést ke zvýšení koncentrace příměsí (nečistoty) na hranici až o několik řádů oproti objemu materiálu. Např. přítomnost síry v železe o objemové koncentraci řádově v ppm může za určitých podmínek vést k obsazení všech poloh na hranici zrn atomy síry, tedy ke 100 %ní koncentraci a řádově k 10^5 – 10^6 násobnému obohacení hranice ve srovnání s objemem krystalu. Tyto oblasti budou tedy mít kvalitativně odlišné vlastnosti a to jak chemické (korozní) tak fyzikální (struktura, energie a pohyblivost hranic), mechanické (koheze) či elektrické (elektrická aktivita, vysokoteplotní supravodivost). Když si uvědomíme, že hranice zrn v polykrystalickém materiálu tvoří trojrozměrnou síť rozprostřenou v celém jeho objemu a že tyto hranice mohou mít výrazně odlišné chemické složení, můžeme očekávat, že se tyto oblasti stanou slabým článkem struktury materiálu a budou ovlivňovat jeho technické použití v důsledku např. zvýšené popouštěcí křehkosti a koroze včetně koroze pod napětím, či snížení únavové pev-

nosti, životnosti při creepu nebo zhoršení supravodivých vlastností¹. Tuto skutečnost lze dokumentovat na klasickém příkladu havárie turbíny v elektrárně Hinkley Point ve Velké Británii v r. 1969. Její rotor, vyrobený z 3 % Cr $\frac{1}{2}$ % Mo-oceli se roztrhl během pravidelné laboratorní zkoušky při úmyslném přetížení za pokojové teploty. Bližší studium prokázalo, že toto rozlomení proběhlo po hranicích zrn, které byly prakticky zcela nasyceny fosforem².

Změna chemického složení rozhraní v materiálech - segregace příměsí na hranicích zrn - má většinou negativní a tedy vážné praktické důsledky. Je proto předmětem intenzivního studia zejména v posledních 30 letech, jak dokumentuje obrovské množství původních prací, ale i souhrnných referátů. Jako příklad takových přehledových prací z poslední doby mohou sloužit referáty^{1,3}. V této práci naznačíme termodynamický popis segregace, možnosti predikce termodynamických parametrů segregace a posouzení vlivu segregace na změnu koheze materiálu.

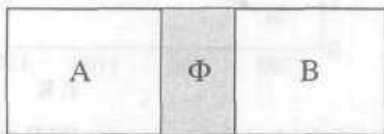
2. Termodynamický popis rovnovážné segregace příměsí na hranicích zrn

2.1. Segregační izotermy

Uvažujme uzavřený systém složený ze dvou krystalů A a B a z rozhraní Φ mezi těmito krystaly (obr. 1), který obsahuje M složek (M -tá složka je matrice („rozpuštědlo“)). Za předpokladu, že krystaly A a B mají totéž chemické složení i stejnou krystalografickou strukturu a představují tudíž jednu fázi liší se pouze natočením krystalových mříží, představuje fáze Φ hranici zrn. Chemické potenciály složky i v objemu krystalu a na rozhraní Φ jsou za konstantního tlaku a teploty dány vztahy

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln a_i \\ \mu_i^\Phi &= \zeta_i^{\Phi} + RT \ln a_i^\Phi - \sigma A_i, \end{aligned} \quad (1)$$

kde μ_i^0 je standardní chemický potenciál čisté složky i v pevném stavu v objemové fázi a ζ_i^{Φ} je standardní che-



Obr. 1. Schematické znázornění systému obsahujícího hranici Φ mezi dvěma krystaly A a B

mický potenciál čisté složky i v pevném stavu na rozhraní Φ za teploty T a normálního tlaku, a_i a a_i^Φ jsou složky aktivity i v objemu a na hranici Φ , σ je povrchové napětí hranice a A_i je parciální molární plocha složky i na hranici. Ostatní veličiny mají běžný význam. Budeme-li předpokládat, že atomy složky i nahrazují atomy hlavní složky (matrice) M na rozhraní, lze v rovnováze psát $i + M^\Phi \rightleftharpoons i^\Phi + M$. Tuto reakci můžeme popsat rovnicí

$$\mu_i + \mu_M^\Phi = \mu_i^\Phi + \mu_M, \quad (2)$$

pro všechny zúčastněné složky i systému a tedy obecně

$$\frac{X_i^\Phi}{1 - \sum_{j=1}^{M-1} X_j^\Phi} = \frac{X_i}{1 - \sum_{j=1}^{M-1} X_j} \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right), \quad (3)$$

kde X_i ($i = I, J$) jsou molární zlomky. V tomto vztahu jsou již zahrnuty podmínky

$$\sum_{j=1}^M X_j = 1 \text{ a } A_j = A_M$$

pro všechna i . ΔG_i je molární volná energie segregace složky i na hranicích zrn v M a je tvořena standardní molární volnou energií segregace příměsí i na hranici Φ v nekonečném zředěném binárním roztoku $M-I$, $\Delta G_i^0 = (\zeta_i^{\Phi} - \mu_i^0) - A_i/A_M(\zeta_M^0 - \mu_M^0)$, a dodatkovou volnou energii segregace, $\Delta G_i^E = -RT \ln (\gamma_i^\Phi \gamma_M / \gamma_i \gamma_M^\Phi)$ odrážející reálné chování systému (γ_i jsou aktivní koeficienty složky i v objemu resp. na rozhraní Φ ($i = I, M$)). Rovnici (3) můžeme odvodit i pomocí statistickomechanického zpracování, jak je ukázáno v práci⁴.

Dodatkovou volnou energii segregace (resp. dodatkovou entalpii, uvažujeme-li regulární systém s nulovou dodatkovou entropií) lze korelovat např. na základě tzv. kvazichemické aproximace, zahrnující vzájemné interakce zúčastněných atomů v objemu i na hranici (uvažují se pouze nejbližší sousedé^{4,5}). Tato aproximace vede k výrazu pro volnou energii segregace

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= \Delta H_i^0 - T\Delta S_i^0 - 2(\alpha_{MI}^\Phi X_i^\Phi - \alpha_{MI} X_i) + \\ &+ \sum_{l \neq j}^{M-1} (\alpha_{lj}^\Phi X_j^\Phi - \alpha_{lj} X_j), \end{aligned} \quad (4)$$

kde ΔH_I^0 a ΔS_I^0 jsou standardní molární entalpie a entropie segregace příměsi /na hranicích zrn v nekonečně zředěném tuhém roztoku $M-I$. Parametr $\alpha_{MI} = -ZN_A[\varepsilon_{IM} - (\varepsilon_{II} + \varepsilon_{MM})/2]$ je binární interakční parametr atomů / v matici M (Z je koordinační číslo a N_A je Avogadrova konstanta). Parametr $\alpha'_{IJ} = \alpha_{IJ} - \alpha_{MI} - \alpha_{MJ}$ je ternární interakční parametr atomů / a J v matici M , ε_{ij} je energie vazby $i-j$ ($i, j = I, J, M$).

Obecné vztahy (3) a (4) jsou základní rovnice popisující segregaci příměsi na hranicích zrn ve vícesložkovém systému podle kvazichemického Guttmanova modelu⁴. V některých případech je možné tyto vztahy zjednodušit. Uvažujeme-li např. binární systém $M-I$, nebudou se uplatňovat ternární interakce v rovnici (4) a můžeme psát

$$\frac{X_I^\Phi}{1-X_I^\Phi} = \frac{X_I}{1-X_I} \exp\left(-\frac{\Delta G_I^0 - 2(\alpha_{MI}^\Phi X_I^\Phi - \alpha_{MI} X_I)}{RT}\right), \quad (5)$$

což je tzv. Fowlerova segregáční izoterma³. Jestliže se navíc jedná o tuhý roztok / v M bez vzájemných interakcí v obou fázích (ideální systém), dostaneme Langmuirovu-McLeanovu segregáční izoterma³

$$\frac{X_I^\Phi}{1-X_I^\Phi} = \frac{X_I}{1-X_I} \exp\left(-\frac{\Delta G_I^0}{RT}\right). \quad (6)$$

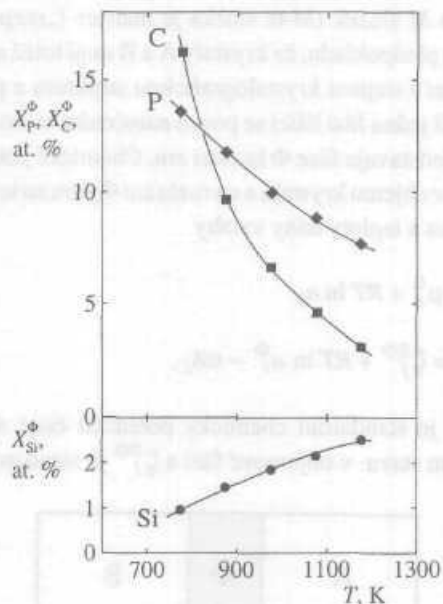
Segregace příměsi na hranicích zrn závisí na mnoha proměnných, jako jsou teplota, typ a chemické složení systému a typ a orientace rozhraní. Tyto proměnné ovlivňují jednotlivé parametry v rov. (4), jak je patrné z tabulky I (cit. ⁶) a budou stručně diskutovány v následujících odstavcích.

Tabulka I
Vliv jednotlivých proměnných na parametry segregace⁶

Proměnná	ΔH_I^0	$T\Delta S_I^0$	$\alpha_{MI}^\Phi X_I^\Phi$	$\alpha'_{IJ} X_J^\Phi$
Systém $M-I$	+	+	+	-
Další příměsi	-	-	+	+
Teplota	-	+	+	+
Typ rozhraní	+	+	+	+
Orientace	+	+	+	+

2.2. Teplotní závislost segregace

Z rovnice (6) je zřejmé, že koncentrace příměsi na hranici klesá s rostoucí teplotou, neboť podle definice (odst. 2.1.) $\Delta G_I^0 < 0$. Ve vícesložkovém systému je teplotní závislost složitější (rov. (3) a (4)). Příměs, která je více povrchově aktivní (vysoké $|\Delta H_I^0|$), segreguje na hranici při nižších teplotách a potlačuje segregaci méně povrchově aktivní příměsi (nízké $|\Delta H_I^0|$). Jestliže navíc dochází k interakci mezi atomy / a /, bude konkrétní závislost ovlivňována koncentrací jednotlivých složek a rozsahem a znaménkem interakce. Atomy / a J se budou buď přitahovat (podle obecně užívané notace McMahona a Marchuta⁵ je pro atraktivní interakci $\alpha'_{IJ} < 0$) nebo odpuzovat (repulzivní interakce⁵ $\alpha'_{IJ} > 0$). Silné atraktivní interakce mohou vést až k tvorbě vazeb mezi různorodými atomy, tvorbě precipitátů a rozpadu tuhého roztoku⁴. Repulzivní interakce mohou na druhé straně způsobit odstranění atomů jednoho druhu z hranice vůbec. V takovém případě může dojít k tomu, že koncentrace odpuzované příměsi na hranici bude nižší než v objemu, a tedy nastane její ochuzení na hranici. Jako příklad je na obr. 2 ukázána teplotní závislost koncentrace Si, P a C na symetrické hranici zrn {013} ve slitině Fe-3,55 at.%Si (0,0089 at.%P, 0,014 at.%C, stopy síry a dusíku). Právě zde způsobuje silná repulzivní interakce Si-P vytlačení atomů křemíku z hranice v takovém rozsahu, že jeho koncentrace na rozhraní je nižší než v objemu.



Obr. 2. Teplotní závislost složení hranice {013} ve slitině Fe-3,55 at.%Si obsahujícího 0,0089 at.%P, 0,014 at.%C a stopy síry a dusíku⁶

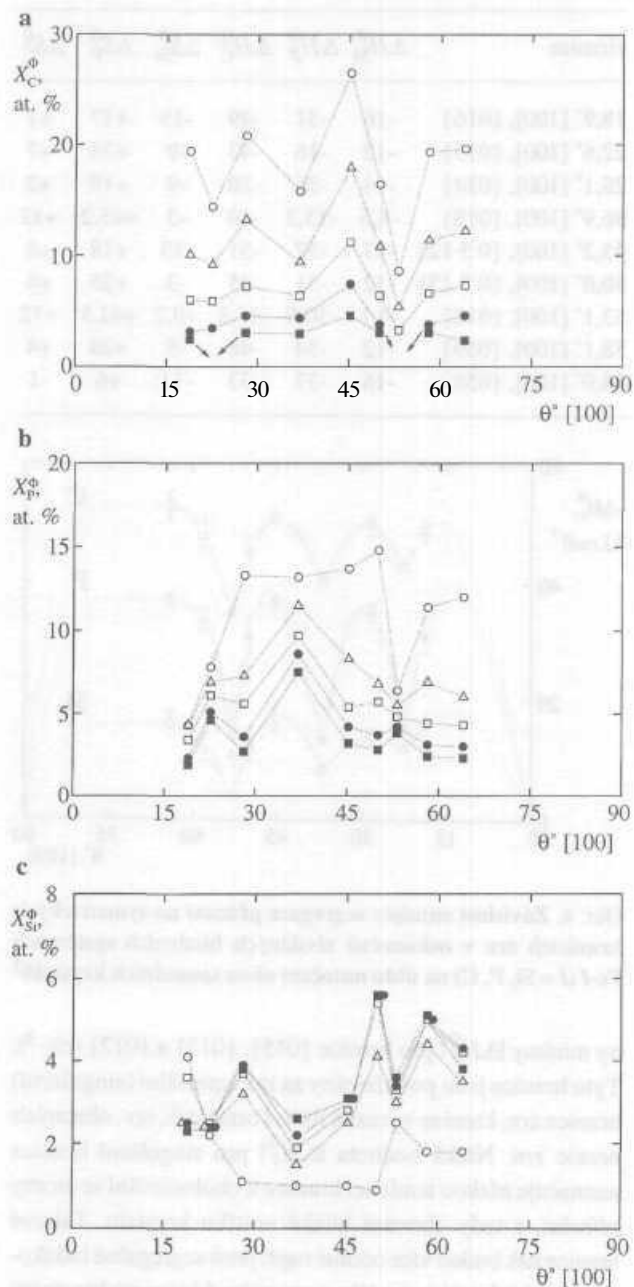
2.3. Vliv typu rozhraní

Výsledné chemické složení rozhraní je závislé i na jeho typu. Jak jsme viděli na obr. 2, při teplotě 873 K segreguje na hranici zrn uhlík a fosfor a hranice je ochuzena o křemík, zatímco dusík a síra nejsou na hranici detegovány (mez detekce metody spektroskopie Augerových elektronů (AES) je ca 0,5-1 at.%). Na volném povrchu téže krystalografie však dominuje silná kosegregace křemíku a dusíku vedoucí ke tvorbě sloučeniny typu Si_xN_y a tím je potlačena segregace fosforu. Na rozdíl od hranice je na volném povrchu detegován slabý signál síry. Jestliže odstraníme žíháním v čistém vodíku intersticiály (N, C a O), pozorujeme na volném povrchu dominantní obohacení sírou a slabou segregaci fosforu a křemíku, zatímco složení hranice (až na přítomnost C) je velice podobné tomu, které bylo pozorováno v materiálu s uhlíkem³.

2.4. Anizotropie segregace

V případě pevných látek jsou navíc vlastnosti jednotlivých typů rozhraní ovlivněny jejich strukturou. Jako příklad si uveďme orientační závislost složení symetrických sklonových hranic zrn, charakterizovaných úhlem natočení obou sousedních krystalů θ v diskutovaném systému Fe-Si (C, P) (obr. 3). Jak je vidět, tato závislost není monotonní. V případě uhlíku jsou patrná minima koncentrace odpovídající hranicím s natočením krystalů o 22,6°, 36,9° a 53,1° okolo společné osy [100], tj. hranicím charakterizovaným Millerovými indexy {015}, {013} a {012}. S rostoucí teplotou úroveň koncentrace na hranici klesá a smývají se i rozdíly mezi jednotlivými hranicemi. V případě fosforu a křemíku však závislost není tak jednoznačná. U fosforu je patrné minimum jen na hranici {012} a to pouze při teplotách 773 K a 873 K. S rostoucí teplotou sice úroveň segregace klesá, ale charakter závislosti se mění tak, že na hranicích {015}, {013} a {012} pozorujeme maxima obohacení fosforem. V případě křemíku musíme mít navíc na zřeteli skutečnost, že objemová koncentrace je 3,55 at.% křemíku, tedy že na některých hranicích a v určitém teplotním rozmezí dochází k ochuzení hranice o křemík, zatímco v jiných případech k jejímu obohacení o tuto příměs. S teplotou koncentrace křemíku na hranici obecně roste v důsledku oslabování repulzivního působení fosforu při jeho desegregaci s rostoucí teplotou, avšak nemonotonně³. Jak je vidět z obr. 3, lze ve vícerozložkovém systému pouze obtížně charakterizovat anizotropii segregace pomocí koncentrací jednotlivých příměsí. Z teplotní závislosti koncentrací

příměsí pro jednotlivé hranice zrn však můžeme na základě Guttmanova modelu (rov. (3) a (4)) určit hodnoty segregáčnı entalpie pro jednotlivé nekonečně zředené binární systémy. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce II a závislost entalpie na úhlu natočení obou krystalů θ je vynesena na obr. 4. Jak je patrné z obr. 4, v tomto případě jsou orientační závislosti $|\Delta H_i^0|$ kvalitativně stejné pro všechny příměsi (Si, P, i C). Závislosti jsou charakterizová-

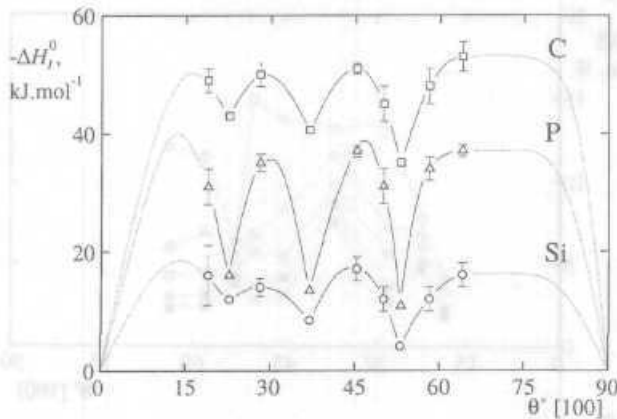


Obr. 3. Závislost koncentrace C (a), P (b) a Si (c) na hranicích zrn v Fe-Si(C, P) na úhlu natočení θ sousedních krystalů³. ○ 773 K, △ 873 K, □ 973 K, • 1073 K, ◼ 1173 K

Tabulka II

Hodnoty entalpie ΔH_I^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a entropie ΔS_I^0 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) segregace Si, P a C v nekonečně zředěných binárních tuhých roztocích v α -Fe pro jednotlivé [100] symetrické sklonové hranice zrn. Výpočet podle rovnic (3) a (4) s použitím interakčních parametrů $\alpha_{\text{FeP}} = \alpha_{\text{FeSi}} = 0$, $\alpha_{\text{FeC}} = -5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\alpha'_{\text{SiP}} = 92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\alpha'_{\text{SiC}} = -3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\alpha'_{\text{PC}} = +7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (cit. 8)

Hranice	ΔH_{Si}^0	ΔH_{P}^0	ΔH_{C}^0	ΔS_{Si}^0	ΔS_{P}^0	ΔS_{C}^0
18,9° [100], {016}	-16	-31	-49	-15	+17	+1
22,6° [100], {015}	-12	-16	-43	-9	+38	+7
28,1° [100], {014}	-14	-35	-50	-9	+19	+2
36,9° [100], {013}	-8,5	-13,3	-40	-3	+45,2	+12
45,2° [100], {0 5 12}	-17	-37	-51	-13	+18	+6
50,0° [100], {0 7 15}	-12	-31	-45	-3	+25	+6
53,1° [100], {012}	-4,1	-10,9	-35,8	+0,2	+42,5	+12
58,1° [100], {059}	-12	-34	-48	-5	+20	+4
64,0° [100], {058}	-16	-37	-53	-11	+6	-1



Obr. 4. Závislost entalpie segregace příměsí na symetrických hranicích zrn v nekonečně zředěných binárních systémech Fe-I ($I = \text{Si, P, C}$) na úhlu natočení obou sousedních krystalů³

ny minimy $|\Delta H_I^0|$ pro hranice {015}, {013} a {012} (cit. 3). Tyto hranice jsou považovány za tzv. speciální (singulární) hranice zrn, které se výrazně liší od ostatních, tzv. obecných hranic zrn. Nízká hodnota $|\Delta H_I^0|$ pro singulární hranice naznačuje nízkou tendenci hranice k obohacování se atomy příměsí, a tedy chování blízké vnitřku krystalu. Takové hranice pak budou více odolné např. proti segregaci indukované křehnutí materiálu a pro případ lomu po hranicích zrn mohou být i jeho překážkou. Singulární hranice jsou charakterizovány zvláštní strukturou - základní strukturální

jednotkou - na rozdíl od obecných hranic, jejichž struktura představuje kombinaci takových základních strukturálních jednotek⁷. Orientační závislost $|\Delta H_I^0|$ tedy spolehlivě charakterizuje anizotropii segregace příměsí na hranicích zrn.

3. Predikce segregáčního chování hranic

3.1. Význam rozpustnosti v pevném stavu na segregaci příměsí na hranicích zrn

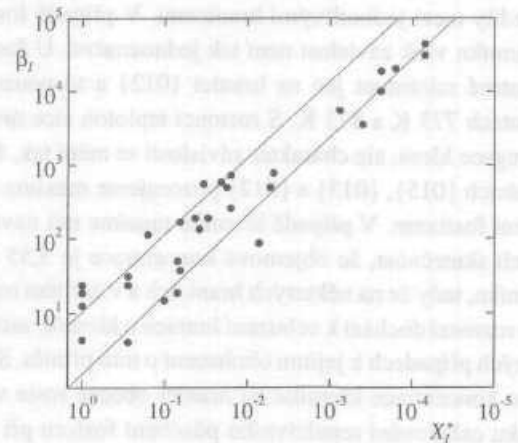
Při odvozování segregáční izotermy („truncated BET“) Hondros a Seah kombinovali rovnici (6) se vztahem pro rozpustnost příměsí v tuhé matici $X_I^s = \exp(-\Delta G_I^{\text{sol}}/RT)$, kde ΔG_I^{sol} je molární volná energie rozpouštění složky / v matici, jako⁹

$$\frac{X_I^\Phi}{1-X_I^\Phi} = \frac{1}{X_I^s} \frac{X_I}{1-X_I} \exp\left(-\frac{\Delta G'_I}{RT}\right), \quad (7)$$

kde $\Delta G'_I = \Delta G_I^0 - \Delta G_I^{\text{sol}}$. Při nízkých objemových koncentracích příměsí je $X_I \ll 1$ a velice často i $x_I^s \ll 1$. Pak můžeme vyjádřit poměr obohacení hranice zrn β_I jako

$$\beta_I \equiv \frac{X_I^\Phi}{X_I} \equiv \frac{K}{X_I^s} \quad (8)$$

kde $K = \exp(-\Delta G'_I/RT)$. Kompilace experimentálních dat ukázala, že hodnota K je přibližně stejná (v rámci jednoho



Obr. 5. Korelace mezi naměřeným poměrem obohacení hranice zrn β_I a rozpustností příměsí X_I^s v pevném stavu pro různé systémy. Plné čáry odpovídají rov. (8) pro $K = 6,3 \pm 4,5$. Podle práce³

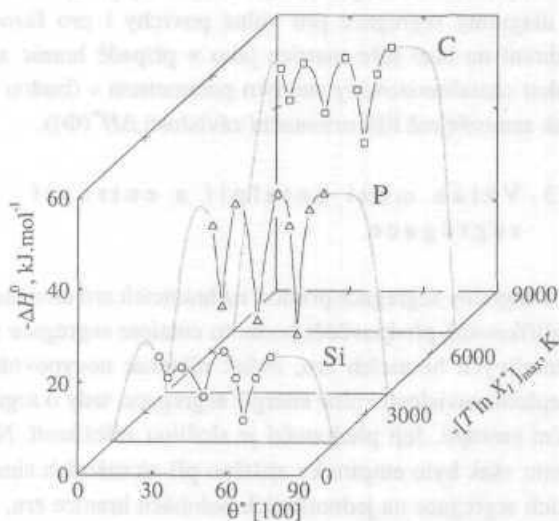
řádu) pro celou řadu binárních systémů¹ (obr. 5). Na základě rovnice (8) a grafu 5 tedy můžeme předpovídat, do jaké míry budou hranice obohaceny vybranou příměsí na základě pouhé znalosti rozpustnosti příměsí v tuhém roztoku.

3.2. Diagramy segregace příměsí na hranicích zrn

Závislost (8) však nijak neodráží orientační závislost segregace příměsí - předpokládá se totiž, že rozsah její anizotropie by měl být srovnatelný s uvedenou řádovou přesností odhadu segregace. Na základě kvalitativně podobných výsledků svých měření orientační závislosti segregace příměsí na hranicích zrn v systémech Fe-Si a Fe-Sn navrhli Watanabe a spol.¹⁰ konstrukci tzv. diagramů segregace příměsí na hranicích zrn jako trojrozměrné závislosti poměru obohacení β_I na rozpustnosti v pevném stavu X_I^* a na orientaci hranice zrn (úhlu natočení sousedních krystalů 9). Nedostatek systematických experimentálních měření segregace na různých, krystalograficky charakterizovaných hranicích zrn v různých systémech jim však nedovolil takový diagram zkonstruovat. První experimentální diagram segregace vůbec byl publikován spolu s termodynamickým rozбором až o více než deset let později pro segregaci Si, P a C v α -Fe (obr. 6)¹¹.

Chemický potenciál μ_I^* složky / v nasyceném tuhém roztoku může být vyjádřen jako

$$\mu_I^* = \mu_I^0 + RT \ln a_I^* \quad (9)$$



Obr. 6. Diagram segregace pro [100] symetrické sklonové hranice zrn v α -Fe. Podle práce⁶¹¹

kde a_I^* je aktivita složky / v systému $M-I$ na mezi rozpustnosti X_I^* . Budeme-li považovat nasycený tuhý roztok I v M při teplotě T a normálním tlaku za nový standardní stav, můžeme vyjádřit volnou energii segregace příměsí /, ΔG_I^* , jako

$$\Delta G_I^* = (\zeta_I^{0\Phi} - \mu_I^*) - \frac{A_I}{A_M} (\zeta_M^{0\Phi} - \mu_M^0) \quad (10)$$

(viz část 2.1.) a tedy

$$\Delta G_I^0 = \Delta G_I^* + RT \ln a_I^* \quad (11)$$

Vzhledem k tomu, že $\Delta S_I = -(\partial \Delta G_I / \partial T)_{p, X_I}$ pro oba standardní stavy (0) a (*), můžeme psát

$$\Delta S_I^0 = \Delta S_I^* - R \left(\frac{\partial [T \ln a_I^*]}{\partial T} \right)_{p, X_I} \quad (12)$$

Za předpokladů

$$T \ln X_I^* \neq f(T) \quad (13)$$

a

$$a_I^* = (X_I^*)^v \quad (14)$$

dostaneme $\Delta S_I^0 = \Delta S_I^*$ a tedy

$$\Delta H^0(\Phi, X_I^*) = \Delta H^*(\Phi) + vR[T \ln X_I^*] \quad (15)$$

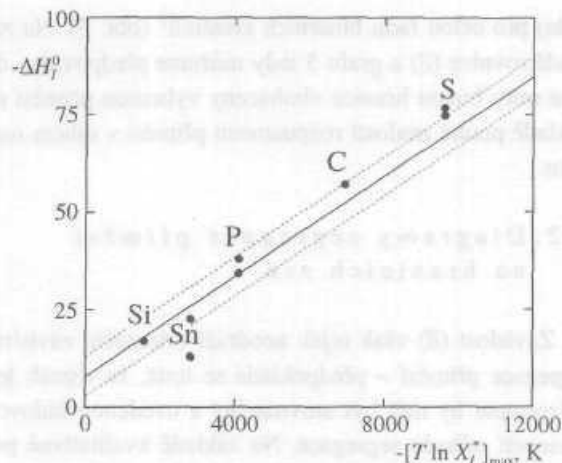
Vztah (14) představuje komplikovanou závislost mezi aktivitou a molárním zlomkem příměsí na mezi rozpustnosti. Tento vztah se totiž nevztahuje pouze na teplotní závislost rozpustnosti jedné příměsí /v matici, ale je použit pro vyjádření obecné závislosti mezi a_I^* a X_I^* pro všechny příměsí v dané matici. Vztah (14) byl stanoven stejně jako rov. (13) na základě porovnání dat pro řadu systémů¹¹.

Člen $vR[T \ln X_I^*]$ v rov. (75) představuje závislost $\Delta H^0(\Phi, X_I^*)$ na rozpustnosti příměsí / v tuhé matici M a parametr v charakterizuje odchylky systému (pro zvolenou matici) od ideálního chování ($v > 1$ pro negativní odchylky a $0 < v < 1$ pro pozitivní odchylky). Tento člen tedy zahrnuje pouze objemové charakteristiky tuhého roztoku $M-I$ a nevypovídá nic o chování konkrétní hranice. Strukturální závislost segregace je obsažena v prvním členu pravé části rovnice (75). $\Delta H^*(\Phi)$ představuje segregáční entalpii příměsí s neomezenou rozpustností v tuhém M ,

$\Delta H^0(\Phi, X_I^* = 1) = \Delta H^*(\Phi)$. Díky orientační závislosti $\zeta_I^{0\Phi}$ a $\zeta_M^{0\Phi}$ je i $\Delta H^*(\Phi)$ strukturně závislá. Komplexní závislost $\Delta H^*(\Phi, X_I^*)$ na struktuře hranice a na rozpustnosti příměsi / v tuhém M tedy lze vyjádřit pomocí dvou navzájem neinteragujících členů: strukturní závislost členem $\Delta H^*(\Phi)$, chemickou členem $\nu R/T \ln X_I^*$. Vzájemná nezávislost těchto členů je patrná z kvalitativně stejného průběhu orientační závislosti ΔH_I^0 pro Si, P a C i z konstantní hodnoty směrnice νR pro všechny hranice (obr. 6).

Pomocí diagramů segregace příměsí na hranicích zrn je možné předpovědět entalpii segregace jakéhokoli prvku v matici (v našem případě v a-Fe) na jednotlivých hranicích zrn pouze na základě dat o objemové rozpustnosti v pevném stavu. Tato data jsou snadno dostupná v mnoha tabulkách. Vzhledem k tomu, že $[T \ln X_I^*]$ není teplotně závislá, můžeme použít data tabelovaná pro jakoukoli teplotu včetně nejběžnějších dat o maximální rozpustnosti v pevném stavu¹¹. Jako příklad je na obr. 7 znázorněna závislost entalpie segregace pro jednotlivé prvky v a-Fe". Tato závislost odpovídá obecné hranici ($\Delta H^*(\Phi) = -8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\nu = 0,77$). Předpovězené hodnoty ΔH_I^0 (plná čára na obr. 7) mohou být snadno porovnány s údaji publikovanými v literatuře (plné symboly na obr. 7). Experimentální data ukázaná v obr. 7 se sice vztahují na krystalograficky nespécifikované hranice zrn v polykrystalických materiálech, zkušenost však ukazuje, že v takových případech jsou s největší pravděpodobností vyšetřovány obecné hranice¹. Z porovnání těchto hodnot je vidět, že velká většina naměřených hodnot leží v rozmezí $\pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ od předpovězené hodnoty, což je vyznačeno na obr. 7 přerušovanými čarami. Za zmínku stojí dvě skutečnosti: (a) v některých případech byla nalezena velice dobrá shoda mezi předpovědí a naměřenými hodnotami (pro Si či P), (b) i v tak technologicky běžné matici jako je a-Fe (tj. základ feritických ocelí), bylo experimentálně určeno pouze velmi malé množství termodynamických dat o segregaci příměsí na hranicích zrn, ačkoli taková data jsou žádoucí pro teoretické modelování vlastností materiálů určených pro technické využití.

Diagramy segregace příměsí na hranicích zrn představují důležité rozšíření modelu Hondrose a Seaha⁹ naznačujícího nepřímou úměrnost mezi poměrem obohacení hranic zrn a rozpustností příměsí v pevném stavu. Na rozdíl od obecné závislosti (8) mohou být diagramy segregace konstruovány pouze pro zvolenou matici. Toto omezení vyplývá z faktu, že aktivita příměsí na mezi rozpustnosti může být v různých maticích charakterizována různými hodnotami parametru ν . Navíc se může lišit struktura hranic zrn a tedy jejich energie pro různé maticí prvky a tedy ani



Obr. 7. Předpovězené hodnoty entalpie segregace $\Delta H^0 = -8 + 0,77 R/T \ln X_I^*$ (kJ.mol^{-1}) pro různé prvky na obecných hranicích a-Fe (plná čára) jako funkce součinu logaritmu jejich rozpustnosti v a-Fe v pevném stavu a odpovídající teploty, $T \ln X_I^*$. Experimentální hodnoty ΔH^0 pro Si ($\Delta H_{\text{Si}}^0 = -17 \text{ kJ.mol}^{-1}$, X_{Si}^* (1313 K) = 0,305, Sn ($\Delta H_{\text{Sn}}^0 = -13 \text{ kJ.mol}^{-1}$ resp. $-22,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, X_{Sn}^* (1173 K) = 0,092), P ($\Delta H_{\text{P}}^0 = -34,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ resp. -38 kJ.mol^{-1} , X_{P}^* (1321 K) = 0,0452), C ($\Delta H_{\text{C}}^0 = -57, \text{ kJ.mol}^{-1}$, X_{C}^* (996 K) = 0,00095) a S ($\Delta H_{\text{S}}^0 = -75 \text{ kJ.mol}^{-1}$ resp. $-76,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, X_{S}^* (1200 K) = 0,00033) jsou uvedeny pro porovnání (\bullet). Čárkovaně je vyznačena oblast $\pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ od předpovězené hodnoty¹¹

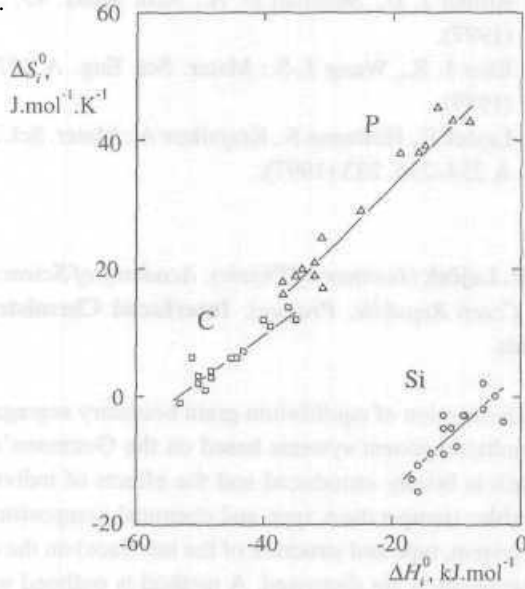
hodnoty $\Delta H^*(\Phi)$ nemohou být považovány za konstantní pro všechny systémy. Proto se segregáční diagramy mohou lišit pro různé matrice a to i kvalitativně, např. pro k.pl.c. Ni a k.pr.c. Fe. Na druhé straně byl však termodynamický rozbor proveden bez specifikace Φ a lze tedy předpokládat, že diagramy segregace pro volné povrchy i pro fázová rozhraní na bázi téže matrice jako v případě hranic zrn budou charakterizovány stejným parametrem ν (budou se však samozřejmě lišit orientační závislosti $\Delta H^*(\Phi)$).

3.3. Vztah mezi entalpií a entropií segregace

Diagramy segregace příměsí na hranicích zrn umožňují kvalifikovaně předpovědět hodnotu entalpie segregace na jednotlivých hranicích zrn, avšak nikterak nevypovídají o teplotní závislosti volné energie segregace, tedy o segregáční entropii. Její předpověď je složitou záležitostí. Nedávno však bylo empiricky zjištěno při atomárních simulacích segregace na jednotlivých polohách hranice zrn, že mezi entalpií a entropií segregace zvolené příměsí existuje přímá úměrnost¹²

$$\Delta H_I^0 = \tau_I \Delta S_I^0 + \omega_I, \quad (16)$$

kde parametr τ_I může být vyjádřen schematicky jako $\tau_I = (\partial \Delta H_I^0 / \partial \Phi) / (\partial \Delta S_I^0 / \partial \Phi)$, kde parciální derivace $\partial / \partial \Phi$ označuje změnu veličiny způsobenou změnou struktury hranice Φ . Parametr τ_I lze považovat za jakousi „kompenzační teplotu“, při níž je segregace zvolené příměsi stejná na všech hranicích. Parametr ω_I reprezentuje entalpii segregace příměsi / odpovídající nulové entropii. Pro ilustraci je na obr. 8. ukázána závislost ΔH_I^0 na ΔS_I^0 pro segregaci Si, P a C na různých hranicích zrn α -Fe. Na základě takových závislostí pro různé příměsi je možné předpovědět entropii jejich segregace na dané hranici. Předpokladem ovšem je (a) znalost entalpie jeho segregace (kterou - pokud není experimentálně změřena nebo vypočtena metodami atomárních simulací - lze též určit ze segregáčního diagramu) a (b) znalost parametrů τ_I a ω_I pro daný systém příměs-matrice.



Obr. 8. Vzájemná závislost ΔH_I^0 a ΔS_I^0 pro segregaci Si (○), P (▲) a C (◻) na různých hranicích zrn v α -Fe. Data podle práce³

4. Vliv segregace příměsí na kohezi hranic zrn

Jak již bylo zmíněno v úvodní části, hranice zrn často představují slabý článek struktury materiálu a značně ovlivňují zejména jeho mechanické vlastnosti. Nejvýraznějším projevem takového chování je snížení koheze materiálu

a jeho lom po hranicích zrn. Lomová pevnost materiálu je v tom případě určena kohezní energií hranic zrn E_{coh} , která představuje změnu energie při vymizení hranice zrn a vytvoření dvou volných povrchů

$$E_{\text{coh}} = 2E_P - E_H, \quad (17)$$

kde E_P a E_H jsou volné energie povrchu (P) a hranice zrn (H). Vzhledem k tomu, že atomy příměsí indukují vznik nových vazebných poměrů na hranici zrn i na povrchu, doprovázených poklesem obou veličin E_P i E_H , dochází i k modifikaci E_{coh} podle rov. (17).

Za předpokladu, že (i) dochází k lomu při dostatečně nízké teplotě, kdy nedochází ke změnám koncentrací segregovaných příměsí, a že (ii) distribuce segregantů mezi obě lomové plochy je homogenní, je možné vyjádřit změnu kohezní energie indukovanou segregací prvku /jako¹³

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{coh},I} &= \int_0^{\Gamma_I} \left[\mu_I^P \left(\frac{N_I}{2} \right) - \mu_I^H(N_I) \right] dN_I \\ &= \Gamma_I (\Delta G_I^P - \Delta G_I^H) + RT \int_0^{\Gamma_I} \ln \frac{N_{I,\text{max}}^H - N_I}{2N_{I,\text{max}}^P - N_I} dN_I, \end{aligned} \quad (18)$$

kde μ_I^P a μ_I^H jsou chemické potenciály složky / na povrchu a na hranici, ΔG_I^P a ΔG_I^H jsou volné energie segregace prvku / na povrchu a na hranici, Γ_I je počet atomů příměsi / na jednotce plochy hranice, a $N_{I,\text{max}}^H$ a $N_{I,\text{max}}^P$ jsou maximální počty poloh na hranici zrn a na povrchu dostupné pro segregaci složky /. Protože integrální člen v rov. (18) je zanedbatelný v porovnání s $\Gamma_I (\Delta G_I^P - \Delta G_I^H)$ (cit. ¹³), můžeme popsat příspěvek segregace / ke změně E_{coh} přibližně jako

$$\Delta E_{\text{coh},I} = \Gamma_I (\Delta G_I^P - \Delta G_I^H). \quad (19)$$

Tímto způsobem můžeme určit $\Delta E_{\text{coh},I}$ ze současného měření segregace na hranici zrn a volném povrchu téhož krystalografického typu⁶.

Velikost segregací indukované změny kohezní energie může nabývat značných hodnot ale i být poměrně malá podle charakteru hranic, typu a objemové koncentrace příměsí a teploty. Např. segregace boru v Ni_3Al obsahujícím 24,3 at.%Al a 0,183 at.%B při teplotě 723 K snižuje kohezní energii symetrické hranice {111} o 36 mJ.m⁻² a hra-

nice {113} o 106 mJ.nr² (cit. 6). Na druhé straně je výsledkem segregace křemíku a fosforu na hranici zrn {013} ve slitině Fe-Si-P při teplotě 873 K snížení ΔE_{coh} o 46,9 mJ.m⁻². Tato hodnota představuje sice jen 1,3 % celkové kohezni energie $\alpha\text{-Fe}^{14}$, ale ukazuje, že i v případě singulární hranice způsobuje segregace příměsí patrné snížení její koheze.

5. Závěr

Segregace příměsí na hranicích zrn představuje vážný technologický problém, neboť způsobuje modifikaci vlastností těchto rozhraní v pevných látkách do té míry, že se mohou stát nejslabším článkem struktury materiálu. Kromě základního stavu rovnovážné segregace na hranicích zrn, jehož stručný základní popis je ukázán v tomto příspěvku, dochází i k nerovnovážné segregaci na hranicích zrn. Ta nastává např. při pohybu (migraci) hranic v materiálu nebo v důsledku interakce atomů příměsí nadbytečnými vakancemi v zakalených, tvářených či radiačně ozářených materiálech¹. Důležitý je ale i proces vedoucí k rovnovážnému stavu, tj. jeho kinetika. V průběhu tohoto děje může docházet k vytváření metastabilních stavů, které rovněž mohou rozmanitým způsobem ovlivňovat vlastnosti hranic zrn a tím i materiálu jako celku. Analýza a popis těchto jevů a procesů uvedených např. v práci¹ však přesahuje rámec tohoto příspěvku.

Tato práce vznikla v rámci řešení grantových projektů Americko-československého vědeckotechnického programu (US-CS Science and Technology Program, grant 95 008), Komise Evropských společenství (Commission of the European Communities, grant CIP. A CT93 0112 (DG 12 HSMU)) a Grantové agentury Akademie věd České republiky (grant A1010708).

LITERATURA

1. Hondros E. E., Seah M. P., Hofmann S., Lejček P., v knize: *Physical Metallurgy* (Cahn R. W., Haasen P., ed.), str. 1201. North-Holland, Amsterdam 1996.
2. Seah M. P., v knize: *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Electron Spectroscopy* (Briggs D.,

Seah M. P., ed.), Díl I, str. 311. Wiley and Sons, Chichester 1990.

3. Lejček P., Hofmann S.: *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci.* 20, 1 (1995).
4. Guttman M., McLean D., v knize: *Interfacial Segregation* (Johnson W. C., Blakely J. M., ed.), str. 261. ASM, Metals Park 1979.
5. McMahon C. J., Jr., Marchut L.: *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 450 (1978).
6. Hofmann S., Lejček P.: *Interface Sci.* 3, 241 (1996).
7. Sutton A. P., Balluffi R. W.: *Interfaces in Crystalline Materials*. Clarendon, Oxford 1995.
8. Lejček P.: *Anal. Chim. Acta* 297, 165 (1994).
9. Hondros E. D., Seah M. P.: *Int. Met. Rev.* 22, 867 (1977).
10. Watanabe T., Kitamura S., Karashima S.: *Acta Metall.* 28, 455 (1980).
11. Lejček P., Hofmann S.: *Interface Sci.* 1, 163 (1993).
12. Rittner J. D., Seidman D. N.: *Acta Mater.* 45, 3191 (1997).
13. Rice J. R., Wang J.-S.: *Mater. Sci. Eng. A* 107, 23 (1989).
14. Lejček P., Hofmann S., Krajčnik A.: *Mater. Sci. Eng. A* 234-236, 283 (1997).

P. Lejček (*Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Interfacial Chemistry in Solids**

Description of equilibrium grain boundary segregation in multicomponent systems based on the Guttman's approach is briefly introduced and the effects of individual variables (temperature, type and chemical composition of the system, type and structure of the interface) on the level of segregation are discussed. A method is outlined which enables predicting the enthalpy of segregation of individual solutes at individual grain boundaries in a chosen matrix on the basis of the solid solubility data (grain boundary segregation diagrams). The relationship between segregation enthalpy and entropy is suggested. The change of the cohesion energy induced by the grain boundary segregation can serve for example of its influence on other properties of the material.