

МОДЕЛЬ ДИФФУЗИОННО НЕОДНОРОДНОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ ГРАНИЦЫ ЗЕРНА

В статье продолжено рассмотрение “барьерной” модели зернограничной диффузии с сохранением преемственности как интервалов диффузионных отжигов (С-режим), так и общей формулировки задачи [1]. Такая постановка является одним из возможных направлений развития теории зернограничной диффузии в рамках многопутевого подхода [2], что получило развернутое экспериментальное обоснование [3]. В данной работе учтена вероятная вариация длины первого участка до диффузионного барьера в предположении равномерной плотности распределения от 0 до l_1 .

Уравнения диффузии на участках l_1 и l_2 можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_{s,i}}{\partial x^2}, \quad i=1,2; s=1,2,3 \dots$$

Начальные условия имеют вид

$$C_{s,i}(x,0) = 0.$$

На внешних границах примем условия

$$\begin{aligned} D_1 C_{1,1} &= D_0 C_0 && \text{при } x=0, \\ C_{s,i} &= 0 && \text{при } x \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

На внутренних границах примем традиционные потоковые условия

$$D_1 \frac{\partial C_{s,1}}{\partial x} = D_2 \frac{\partial C_{s,2}}{\partial x},$$

$$D_2 \frac{\partial C_{s,2}}{\partial x} = D_1 \frac{\partial C_{s+1,1}}{\partial x}.$$

Дополнительные граничные условия на внутренних границах учитывают наличие скачков концентрации:

$$D_1 C_{s,1} = D_2 C_{s,2} = C^{2s-1},$$

$$D_2 C_{s,2} = D_1 C_{s+1,1} = C^{2s}$$

Здесь C^J - условные “узловые” концентрации, вводимые для упрощения последующих выкладок.

В литературе равновесные скачки концентраций учитывались посредством соотношения частот перескока [2,4]. Такая форма, в частности, была обоснована микроскопическим рассмотрением двумерной диффузии на квадратной сетке с выделенным диффузионным каналом [4]. Применительно к нашей модели мы считаем физически оправданным переход от частот перескока непосредственно к коэффициентам диффузии и дополнительно вводим допущение о сохранении среднего параметра решетки в границе зерна. Тем самым мы ограничиваемся ситуациями, когда “микроскопический” ко-

эффициент диффузии $D = \frac{1}{6} \nu a^2$ (ν - частота перескоков,

a - параметр решетки) может быть отождествлен с “химическим”, входящим в феноменологическое уравнение.

Учет скачка концентрации в форме соотношения коэффициентов диффузии открывает дополнительные аналитические возможности: уравнения оказываются разрешимыми для произвольного соотношения D_1 и D_2 .

Для поиска решения используем преобразование Лапласа. Изображения концентраций на участках выразим через изображения “узловых” концентраций на границах участков. Использование потоковых граничных условий позволяет записать для изображений “узловых” концентраций бесконечную систему “зацепленных” алгебраических уравнений:

$$\frac{1}{\sqrt{D_1} \operatorname{sh}(k_1 l_1)} \bar{C}^{-2s-2} - \left[\frac{\operatorname{cth}(k_1 l_1)}{\sqrt{D_1}} + \frac{\operatorname{cth}(k_2 l_2)}{\sqrt{D_2}} \right] \bar{C}^{-2s-1} + \frac{1}{\sqrt{D_2} \operatorname{sh}(k_2 l_2)} \bar{C}^{-2s} = 0,$$

$$\frac{1}{\sqrt{D_2} \operatorname{sh}(k_2 l_2)} \bar{C}^{-2s-1} - \left[\frac{\operatorname{cth}(k_1 l_1)}{\sqrt{D_1}} + \frac{\operatorname{cth}(k_2 l_2)}{\sqrt{D_2}} \right] \bar{C}^{-2s} + \frac{1}{\sqrt{D_1} \operatorname{sh}(k_1 l_1)} \bar{C}^{-2s+1} = 0.$$

Здесь \bar{C}^j - изображения "узловой" концентрации; p - аргумент изображения; $k_i = \sqrt{p/D_i}$. Для решения системы используем рекурсию и, учитывая, что при $X \rightarrow \infty$ $k_i = \sqrt{p/D_i} \rightarrow 0$, получаем

$$\bar{C}^{-2s} = \frac{D_0 C_0}{\sqrt{D_1} p \operatorname{sh}(k_1 l_{01})} \frac{\tilde{B}}{\tilde{A}} (\tilde{A} \tilde{C})^s,$$

$$\bar{C}^{-2s+1} = \frac{D_0 C_0}{\sqrt{D_1} p \operatorname{sh}(k_1 l_{01})} \tilde{B} (\tilde{A} \tilde{C})^s,$$

где $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}$ - непрерывные цепные дроби, вид которых дан в приложении.

Используя последние выражения, нетрудно получить профили концентрации в пределе малых и больших времен отжига. Громоздкость этих выражений осложняет их применение для практических целей. Аппроксимируем решения с помощью минимизирующего функционала вида

$$\Psi(S_1, S_2) = \sum_{S_1}^{S_2} \left[\frac{(S-1)^k L^2}{(4D_{ef} t)} + \ln \frac{C_0}{C(S, L, t)} \right]^2.$$

Здесь используется для описания профиля концентрации выражение

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{x^k L^{2-k}}{4D_{ef} t}\right).$$

Для k и D_{ef} из условий

$$\frac{\partial \Psi}{\partial D_{ef}} = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial k} = 0$$

получим

$$D_{ef} = - \frac{L^2 \sum_{s_1}^{s_2} (S-1)^{2k}}{4t \sum_{s_1}^{s_2} (S-1)^k \ln \operatorname{Erfc} \frac{(S-1)L}{2\sqrt{D_{ef}t}}},$$

причем k является корнем трансцендентного уравнения

$$\frac{\sum_{s_1}^{s_2} (S-1)^k \ln(S-1) \ln \operatorname{Erfc} \frac{(S-1)L}{2\sqrt{D_{ef}t}}}{\sum_{s_1}^{s_2} (S-1)^k \ln \operatorname{Erfc} \frac{(S-1)L}{2\sqrt{D_{ef}t}}} = \frac{\sum_{s_1}^{s_2} (S-1)^{2k} \ln(S-1)}{\sum_{s_1}^{s_2} (S-1)^{2k}}.$$

Здесь S_1 и S_2 - номера участков, ограничивающих интервал аппроксимации.

Выражения для D_{ef} даны в приложении (формулы (4) и (5) для случаев малых и больших значений времен отжига соответственно). При малых временах отжига аргумент функции Erfc велик для всех значений $S_1 \geq 1$, так что можно использовать асимптотическое разложение. В результате получаем

$$D_{ef} = D_0^{ef}, \quad k=2 \quad \text{при } t \ll \frac{l_{1,2}^2}{D_{1,2}}.$$

В случае больших времен отжига $\frac{L}{\sqrt{D_{ef}t}} \ll 1$ и величина аргумента функции Erfc зависит от выбора интервала аппроксимации. При $\frac{S_1 L}{\sqrt{D_{ef}t}} \gg 1$ используем асимптотическое разложение функции, в результате получим

$$D_{ef} = D_{\infty}^{ef}, \quad k=2 \text{ при } t \ll \frac{l_{1,2}^2}{D_{1,2}}, S_{1,2} \gg \frac{2\sqrt{D_{\infty}^{ef}}}{L},$$

а при $\frac{S_2 L}{\sqrt{D_{ef} t}} \ll 1$ применим разложение функции $Erfc$ в ряд Тейлора. Тогда

$$D_{ef} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} D_{\infty}^{ef}, \quad k=1 \text{ при } t \gg \frac{l_{1,2}^2}{D_{1,2}}, S_{1,2} \ll \frac{2\sqrt{D_{\infty}^{ef}}}{L}.$$

Отметим, что значения D_{ef} и k не зависят от того, используется ли в методе наименьших квадратов весь профиль $C(x,t)$ или его отдельные точки, если они отстоят друг от друга строго на величину периода L . Именно поэтому использование “дискретного” функционала и функционала вида

$$\Psi = \int_{x_1}^{x_2} \left[\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) - \left(\frac{x^k L^{2-k}}{4D_{ef} t}\right) \right]^2 dx$$

приводит к одинаковым результатам. Более того, сглаживание профиля по участкам l_1, l_2 или L и даже усреднение при вариации положения первого барьера l_{01} на первом элементе периодичности не меняют полученных значений D_{ef} и k . Именно эта “устойчивость” D_{ef} и k относительно вариаций деталей профиля концентрации делает их пригодными для описания широкого класса систем. Корни “устойчивости” наглядно просматриваются при анализе структуры формул профиля концентраций в пространстве изображений

$$\bar{C} = \phi(\varphi)(\bar{A} \bar{C})^{\bar{x}/L}.$$

Здесь $\varphi = [0,1]$ - переменная, фиксирующая положение точки в пределах элемента периодичности $0 - L$; ϕ - функция, описывающая детальное поведение профиля в пределах элемента периодичности; \bar{x} - огрубленная координата. Такая зависимость означает, что соотношение значений концентрации, взятых в соответственных точках элемента пе-

риодичности $\varphi_1 = \varphi_2$, не зависит от детального хода профиля, так как

$$\bar{C}(\bar{x}_1) / \bar{C}(\bar{x}_2) = (\tilde{A} \tilde{C})^{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) / L}$$

Таким образом, сглаженный профиль является функцией огрубленной координаты и определяется видом произведения цепных дробей $(\tilde{A} \tilde{C})$.

Без затруднений можно построить выражение для оператора диффузии, описывающего огрубленный профиль концентраций, определяя его из уравнения

$$p\bar{C} = \hat{D} \frac{d^2 \bar{C}}{d\bar{x}^2}.$$

С учетом вида зависимости $\bar{C}(\bar{x})$ получаем

$$\hat{D} = \frac{1}{p} \left[\frac{1}{L} \ln(\tilde{A} \tilde{C}) \right]^2.$$

В случае малых значений времени отжига главный член разложения по $\left(\frac{L}{\sqrt{D_{ef} t}} \right)^{-1}$ оператора \hat{D}^{-1} равен $(D_0^{ef})^{-1}$ и

описывает нормальную диффузию с $D = D_0^{ef}$. Второй член разложения описывает запаздывание (интеграл от концентрации по времени в виде свертки), а третий - релаксацию (вторая производная от концентрации). В случае больших значений времени отжига главный член разложения

по $\left(\frac{L}{\sqrt{D_{ef} t}} \right)^{-1}$ ядра оператора \hat{D}^{-1} равен $(D_\infty^{ef})^{-1}$

Полученные соотношения позволяют проанализировать некоторые имеющиеся экспериментальные данные.

1. "Изломы" аррениусовской зависимости

Образование выделений новой фазы на границе зерна происходит в интервале температур термодинамической стабильности базового соединения, доминирующей в реакцион-

ном отношении для данной матрицы (и конкретных условий диффузионного отжига).

В терминах развиваемой модели это означает, что в переходном интервале температур (область изменения состава диффузионной среды и эффективного коэффициента диффузии) параметр ξ варьируется от 0 до некоторого ξ_{\max} [1]. По проведенным оценкам и на основании микроскопических данных, интервал изменения параметра близок $0 < \xi < 0,2$. Эти изменения в структуре диффузионной среды формируются в относительно узком (по гомологической шкале) температурном интервале диссоциации и выделения новой фазы в мекристаллитном объеме, что приводит к изменению функциональной зависимости эффективного коэффициента зернограничной диффузии от

$$D_{ef} = D_1 \text{ при } \xi = 0$$

до

$$D_{ef} = \begin{cases} D_{\infty}^{ef} = \frac{D_2}{1 - \xi_{\max}} \left(\frac{\xi_{\max}}{1 - \xi_{\max}} - \frac{D_2}{D_1} \right)^{-1}, & t \gg \frac{l_{1,2}^2}{D_{1,2}}, \\ D_0^{ef} = \frac{D_2}{(1 - \xi_{\max})^2} \left(\frac{\xi_{\max}}{1 - \xi_{\max}} - \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} \right)^{-2}, & t \ll \frac{l_{1,2}^2}{D_{1,2}}. \end{cases}$$

Условие малых значений времени отжига соответствует аррениусовскому участку поведения зернограничного коэффициента диффузии в низкотемпературном интервале, а условие больших времен - узкому температурному интервалу (по гомологической шкале) аррениусовской зависимости, соответствующей трансформации диффузионных путей (в частности, диссоциации выделений оксидной фазы на диффузионных путях).

Оценки коэффициентов зернограничной диффузии примесей замещения в поликристаллическом серебре и никеле показывают, что в интервале температур ниже температурной границы окисления матрицы T_{ox} выполняются условия

$$\frac{\xi_{\max}}{1-\xi_{\max}} \gg \frac{D_2}{D_1}, \quad \frac{\xi_{\max}}{1-\xi_{\max}} \gg \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}.$$

Поэтому выражения для эффективного коэффициента диффузии упрощаются:

$$D_{ef} = \begin{cases} D_0 \exp(-Q_1/RT), & T > T_{ox}, \\ \frac{D_0}{\xi_{\max}^2} \exp(-Q_2/RT), & t \ll \frac{l_{1,2}^2}{D_{1,2}}, \quad T < T_{ox}, \\ \frac{D_0}{\xi_{\max}} \exp(-Q_2/RT), & t \gg \frac{l_{1,2}^2}{D_{1,2}}, \quad T < T_{ox}. \end{cases}$$

Таким образом, “излом” аррениусовской зависимости D_{ef} имеет место при $T \cong T_{ox}$, а сам характер поведения определяется режимом зернограничной диффузии.

Полученные результаты могут быть эффективно использованы для интерпретации отклонений аррениусовской зависимости зернограничного коэффициента диффузии в Ag, Ni в интервале С - режимов [7 - 9, 12].

2. Сопоставление “барьерной” модели с моделями Фишера и однородной полуограниченной среды

Имеется определенная аналогия в поведении профилей концентрации в “барьерной” и фишеровской моделях. Их анализ удобнее провести в пространстве изображений. Профиль концентраций описывается выражением [11]:

$$\langle \bar{C} \rangle = \frac{C_0}{p} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_b} + \frac{2\sqrt{pD_V}}{\delta SD_b}} x\right),$$

где $\langle \bar{C} \rangle$ - изображение средней по слою концентрации; D_b - коэффициент зернограничной диффузии; D_V - коэффициент объемной диффузии; δ - ширина границы зерна; S - сегрегационный фактор.

В этой функциональной зависимости $p=0$ является точкой ветвления. Деформируя контур интегрирования обратно-

го преобразования Лапласа и совершая замену переменной, мы приходим к подинтегральному выражению, содержащему характерный безразмерный параметр $\frac{2\sqrt{D_v t}}{\delta S}$.

В пределе малых значений времени отжига $t \ll \frac{(\delta S)^2}{4D_v}$

получаем

$$\langle \bar{C} \rangle \cong \frac{C_0}{p} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_b}} x\right).$$

Это отвечает условию “чистого” С-режима

$$\langle C \rangle \cong C_0 \operatorname{Erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_b t}}\right),$$

и, следовательно, $D_{ef} = D_o^{ef} \equiv D_b$, $k=2$ при $x \gg 2\sqrt{D_b t}$.

В пределе больших значений времени отжига $t \gg \frac{(\delta S)^2}{4D_v}$ находим

$$\langle \bar{C} \rangle \cong \frac{C_0}{p} \exp\left(-\frac{\sqrt{2} \sqrt[4]{pD_v}}{\sqrt{\delta SD_b}} x\right),$$

что соответствует классическому решению Фишера для В-режима

$$\langle C \rangle \cong C_0 \exp\left(-\frac{\sqrt{2} \sqrt[4]{D_v}}{\sqrt[4]{\pi t} \sqrt{\delta SD_b}} x\right).$$

Это соответствие в данном случае означает следующее: выкладки, выполненные непосредственно из уравнений диффузии при принятых допущениях [10], приводят к последнему решению. Но те же выкладки в пространстве изображений (при соответствующих допущениях) приводят к предыдущему изображению. При этом $k=1$, а зернограничный “коэффициент диффузии” имеет эффективный характер:

$$D_{ef} = D_o^{ef} \sim \sqrt{\frac{\pi}{D_v t}} \frac{S}{\delta}.$$

Изменение показателя степени в координатной зависимости профиля концентраций от “стандарного” значения $k=2$ к значению $k=1$ имеет место, таким образом, и в “барьерной” модели, и в модели Фишера.

Отметим, что аналогичное поведение может иметь место даже в случае диффузии из постоянного источника в полуограниченное пространство:

$$\langle C \rangle \cong C_0 \operatorname{Erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right).$$

Аппроксимируем этот профиль функцией вида

$$C_0 \exp \left\{ - \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ef} t}} \right)^k \right\},$$

используя функционал:

$$\Psi(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} \left[\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ef} t}} \right)^k + \ln \operatorname{Erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]^2 dx.$$

При малых значениях аргумента $\left(\frac{x_{1,2}}{2\sqrt{Dt}} \right) \ll 1$, приме-

няя разложение в ряд функции Erfc и общую для метода наименьших квадратов процедуру, получаем $k=1$.

При больших значениях аргумента асимптотическое разложение функции Erfc , как известно, позволяет получить $k=2$. Соответственно в промежуточной части профиля $1 < k < 2$.

Таким образом, значение показателя степени зависит от вида традиционно принимаемой аппроксимации, выбора интервала аппроксимации и значения времени отжига.

Но при исследованиях коэффициентов диффузии на полуограниченных однородных образцах поведение на начальном

участке профиля концентраций обычно пристально не анализируется как по методическим проблемам, так и вследствие редкого для реального эксперимента совершенства источника, в результате аппроксимация фактически производится в основном по срединной и хвостовой части профиля.

В средах с распределенными релаксирующими стоками (фишеровская и “барьерная” модели) чаще происходит обратное: область значений параметров, где $k=2$, оказывается экспериментально недостижимой либо по методическим проблемам (затруднительно “взять” несколько порядков по концентрации), либо из-за “недостатка” времени на эксперимент. Но в ряде исследований необходимые для этого экспериментальные условия были реализованы [8, 12].

Обобщая функциональный вид профилей концентрации для различных моделей зернограничной диффузии, можно предложить для аппроксимации экспериментальных данных универсальное выражение

$$C \sim C_0 \exp\left(-\frac{x^k}{At^l}\right).$$

В случае активационного характера всех учитываемых процессов (в том числе и сегрегации) и удаленности от границ интервалов отклонений аррениусовских зависимостей (в областях “чистых” режимов) мы можем представить поведение параметра A выражением

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{Q_{ef}}{RT}\right).$$

где Q_{ef} - эффективная энергия активации, которая может быть и отрицательной (B -режим, $S = \text{const}$). Тогда вне зависимости от модели обработку результатов измерений в “предельных” 0 -режимах целесообразно проводить в соответствии с выражением

$$\ln \ln \left(\frac{C_0}{C}\right) = k \ln x - l \ln t + \frac{Q_{ef}}{R} \frac{1}{T} - \ln A_0.$$

В промежуточных режимах ($1 < k < 2$) меняются значения l и вид A . Основанная на этом подходе классификация приведена в таблице.

При предлагаемой обработке данных экспериментов выделяются области пространства ($\ln x, \ln t, l / T$), в которых k, l , и Q_{ef} постоянны. Это области “предельных” режимов диффузии в гетерогенной среде. Число областей, их границы в температурных и временных шкалах, значения k, l и Q_{ef} в пределах каждой из областей позволяют идентифицировать диффузионное поведение среды в соответствии с той или иной моделью.

Мы установили, что наиболее отчетливо различие фишеровской и “барьерной” моделей проявляется в значении параметра l . Таким образом, изучение временного поведения профиля концентраций (которое обычно не проводится систематически) приобретает решающее значение. Также ясно, что при использовании любых методик, основывающихся на временных ограничениях при проведении диффузионных экспериментов (например, методики “изохронных отжигов”), имеются шансы упустить существенные подробности.

Существует определенная уверенность в том, что структура разбиения пространства ($\ln x, \ln t, l / T$) зависит в основном от пространственных и временных масштабов неоднородностей диффузионной среды и ее структуры, а не от деталей механизмов переноса. Эта уверенность основана на огрублении, вносимом процедурой двойного логарифмирования, проводимой фактически при обработке диффузионных данных в неявной форме. Из проведенного анализа видно, что полученные в результате такой обработки параметры зависят прежде всего от “геометрии” диффузионных путей, и до тех пор, пока не решен вопрос, какая именно структура диффузионной среды реализуется в эксперименте, представляется нецелесообразным выдвигать конкретные предположения о деталях массопереноса.

Предельные режимы зернограничной диффузии в рамках “барьерной” и фишеровской моделей

Модель	Режим отжига	Интервал аппроксимации	A	k	l
Фишера	Чистый В-режим	$\frac{x}{2\sqrt{D_V t}} \sqrt{\frac{D_V}{2\delta S D_b}} \ll 1$	$\sqrt{\frac{\delta S D_b}{\sqrt{D_V}}}$	1	0,25
	Чистый С-режим $t \ll \frac{(\delta S)^2}{4D_V}$	$\frac{x}{2\sqrt{D_b t}} \gg 1$	$4D_b$	2	1
Барьерная	Большие времена $t \gg \frac{l_1^2}{D_1}, \frac{l_2^2}{D_2}$	$\frac{x}{2\sqrt{D_\infty^{ef} t}} \gg 1$	$4D_\infty^{ef}$	2	1
		$\frac{x}{2\sqrt{D_\infty^{ef} t}} \ll 1$	$\sqrt{2\pi D_\infty^{ef}}$	1	0,5
	Малые времена $t \ll \frac{l_1^2}{D_1}, \frac{l_2^2}{D_2}$	$\frac{x}{2\sqrt{D_0^{ef} t}} \gg 1$	$4D_0^{ef}$	2	1

Модель Фишера и “барьерная” модель по своей сути являются простейшими противоположными случаями возможных геометрий диффузионных путей, когда “слои” гетерогенной среды лежат вдоль и перпендикулярно градиенту средней концентрации. Следующим физически оправданным подходом является рассмотрение гетерогенной среды со сфе-

рическими включениями. Эта модель в несколько ином контексте рассмотрена В.В. Кондратьевым.

Авторы благодарны В.В. Кондратьеву за обсуждение работы и в особенности за указание пути обоснования результатов в области малых времен отжига.

Приложение

Непрерывные дроби, полученные в результате рекурсии системы уравнений, имеют вид

$$\tilde{A} = \frac{a|}{|b} - \frac{c^2|}{|b} - \frac{a^2|}{|b} - \frac{c^2|}{|b} - \frac{a^2|}{|b} - \frac{c^2|}{|b} - \dots,$$

$$\tilde{B} = \frac{1|}{|b_0} - \frac{c^2|}{|b} - \frac{a^2|}{|b} - \frac{c^2|}{|b} - \frac{a^2|}{|b} - \frac{c^2|}{|b} - \dots,$$

$$\tilde{C} = \frac{c|}{|b} - \frac{a^2|}{|b} - \frac{c^2|}{|b} - \frac{a^2|}{|b} - \frac{c^2|}{|b} - \dots,$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{D_1} \operatorname{sh}(k_1 l_1)}, \quad b = \frac{\operatorname{cth}(k_1 l_1)}{\sqrt{D_1}} + \frac{\operatorname{cth}(k_2 l_2)}{\sqrt{D_2}},$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{D_2} \operatorname{sh}(k_2 l_2)}, \quad b_0 = \frac{\operatorname{cth}(k_1 l_{01})}{\sqrt{D_1}} + \frac{\operatorname{cth}(k_2 l_2)}{\sqrt{D_2}}.$$

Применение признака Л. Похгаммера [5] показывает, что дроби обладают сходимостью при всех значениях параметров, имеющих физический смысл. Определение устойчивых неподвижных точек дробно-линейных отображений, порождающих дроби [5], позволяет найти аналитические выражения

$$\tilde{A} = \frac{b^2 + a^2 - c^2}{2ab} - \sqrt{\left(\frac{b^2 + a^2 - c^2}{2ab}\right)^2 - 1}, \quad (1)$$

$$\tilde{C} = \frac{b^2 - a^2 + c^2}{2cb} - \sqrt{\left(\frac{b^2 - a^2 + c^2}{2cb}\right)^2 - 1}, \quad (2)$$

$$\tilde{B} = \frac{1}{b_0 - \tilde{C}c} \quad (3)$$

Особенно полезными при вычислениях являются выражения

$$\tilde{A}\tilde{C} = \frac{b^2 - a^2 - c^2}{2ac} - \sqrt{\left(\frac{b^2 - a^2 - c^2}{2ac}\right)^2 - 1},$$

$$\frac{b^2 - a^2 - c^2}{2ac} = ch(k_1 l_1) ch(k_2 l_2) + \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{D_1}{D_2}} + \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} \right) sh(k_1 l_1) sh(k_2 l_2).$$

Рассмотрим режимы отжига.

1. Режим малых значений времени диффузионного отжи-

га ($t \ll \frac{l_1^2}{D_1}, \frac{l_2^2}{D_2}$)

Воспользуемся способом, предложенным для малых значений времени [6]. В основу положено разложение изображений в ряды по пробным функциям вида

$$\exp(-2k_1 l_1), \quad \exp(-2k_2 l_2).$$

На участке контура вдоль берегов разреза, огибающего точку ветвления, который дает основной вклад в обратное преобразование Лапласа от выражений по пробным функциям, $\exp(-2k_1 l_1), \quad \exp(-2k_2 l_2)$ можно считать малыми величинами. Это связано с тем, что после перехода к безразмерной переменной интегрирования показатели экспонент содержат параметры вида $\frac{2l_1}{\sqrt{D_1 t}}$ и $\frac{2l_2}{\sqrt{D_2 t}}$,

умноженные на переменную интегрирования, меняющуюся в пределах от 0 до 1. В пределе малых времен диффузионного отжига эти параметры являются большими, а экспоненты ряда - соответственно малыми величинами. Разлагая по ним с

точностью до первых неисчезающих членов выражения (1) - (3), получим

$$(\tilde{A}\tilde{C}) \approx \frac{4\sqrt{D_1 D_2}}{(\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2})^2} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_0^{ef}}} L\right),$$

$$D_0^{ef} = \left(\frac{1-\xi}{\sqrt{D_1}} + \frac{\xi}{\sqrt{D_2}}\right)^{-2}, \quad (4)$$

где $\xi = l_2/L$.

Подставляя эти соотношения и разлагая \tilde{A} , \tilde{B} и \tilde{C} с той же точностью, получаем приближенные выражения для изображений узловых концентраций. Налагаемая уравнениями связь позволяет получать изображения концентраций на границах участков с D_1 и D_2 , через которые легко выражаются концентрации на участках.

2. Режим больших значений времени диффузионного от-

жига ($t \gg \frac{l_1^2}{D_1}, \frac{l_2^2}{D_2}$)

Как и в случае малых значений времени отжига, деформируем контур интегрирования обратного преобразования Лапласа для \bar{C}^{2S} и \bar{C}^{2S+1} и направляем его вдоль берегов разреза, идущего от точки ветвления $p = 0$. Замена переменной интегрирования на $q = pt$ приводит к появлению в подинтегральном выражении малых параметров $\frac{2l_1}{\sqrt{D_1 t}}$,

$\frac{2l_2}{\sqrt{D_2 t}} \ll 1$. На участке контура, дающем основной

вклад в интеграл, где $|q| \leq 1$, эти параметры можно использовать для разложения подинтегрального выражения. В результате получим

$$(\tilde{A} \tilde{C}) = \exp \left(- \sqrt{\frac{P}{D_{\infty}^{ef}}} L \right). \quad (5)$$

Используя эти выражения, нетрудно перейти к оригиналам узловых концентраций, а через них – к концентрациям на участках l_{01} , l_2 и l_1 , лежащих вдоль оси OX . Полученный профиль концентраций затем сглаживается вариацией длины первого участка l_{01} от 0 до l_1 . В результате все участки длиной L разбиваются на три части, в каждой из которых имеется своя аналитическая зависимость.

Литература

1. Гапонцев В.Л., Колосков В.М. Модель диффузионно неоднородной гетерогенной границы зерна. I. С-режим зернограничной диффузии в интервале малых и средних времен диффузионного отжига // ФММ. 1996. Т.81, № 1. С.5.
2. Kondratev V.V., Trachtenberg I.Sh. Intergranular diffusion in real polycrystals // Phys. stat. sol. (b). 1992. Vol.171, №11. P.4366.
3. Колосков В.М. Исследование влияния растворенного кислорода на мессбауэровские параметры и диффузию ^{57}Co в границах зерен вольфрама // ФММ. 1994. Т.77, №6. С.88.
4. Benoist P., Martin G. Atomic model for grain boundary and surface diffusion // Solid Thin Films. 1975. Vol.25. P.181.
5. Скоробогатко В.Я. Теория ветвящихся цепных дробей и ее применение в вычислительной математике. М.: Наука, 1983.
6. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1966.
7. Sommer J., Herzig Chr. Direct determination of grain-boundary and dislocation self-diffusion coefficients in silver from experiments in type-C kinetics // J. Appl. Phys. 1992. Vol.72, №7. P. 2758.

8. Herzig Chr., Geise J., Mishin Yu. Grain boundary diffusion and segregation of tellurium in silver // *Acta metall. mater.* 1993. Vol.41, № 6. P.1683.
9. Cermak J. Grain boundary diffusion of Co-60 in nickel // *Phys.stat.sol.(a)*. 1990. Vol.117. P.387.
10. Fisher J.C. Calculation of diffusion penetration curves of surface and grain - boundary diffusion // *J. Appl.Phys.* 1951. Vol. 22. P.74.
11. Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Наука, 1981.
12. Gas P., Beke D.L., Bernardini J. Grain-boundary diffusion: analysis of the "C" kinetic regime // *Phil. Mag. Lett.* 1992. Vol.65, №3. P.133.