

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ  
(Технологический университет)**

---

**Б.Б. Страумал**

**Фазовые переходы на границах зерен**  
Фасетирование, специальные и неспециальные  
границы, потеря огранки

**Рекомендовано учебно-методическим  
объединением по образованию в области  
металлургии в качестве учебного пособия для  
студентов, обучающихся по металлургическим и  
металловедческим специальностям**

Под редакцией проф. Б.С. Бокштейна

---

Москва 2004

УДК 539.2/.6

*Страумал Б.Б.* Фазовые переходы на границах зерен. Фасетирование, специальные и неспециальные границы, потеря огранки. Учебное пособие. – М.: МИСиС, 2004. – 65 с.

Рекомендовано учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по металлургическим и металловедческим специальностям

Учебное пособие предназначено студентам 5 и 6 курсов. Учебное пособие основано на оригинальных работах, выполненных за последние годы в России и так за рубежом. Оно содержит описание новых закономерностей в области физики твердого тела и материаловедения, а также обширный и важный фактический материал, систематизированный с применением принципиально новых подходов и методов. В учебном пособии приводятся многочисленные фазовые диаграммы и диаграммы Вульфа для зернограничных фазовых переходов фасетирования, ограничения – потери огранки, «специальная граница – граница общего типа».

Учебное пособие предназначено для самостоятельной работы студентов специальностей 0708, 0709 и 510400

## Предисловие

С тех пор, как Д.К. Чернов в 1868 году обнаружил фазовые превращения в железе и объяснил их влияние на свойства сталей, фазовые диаграммы заняли центральное место в металлведении и служат основным инструментом для создания новых и совершенствования традиционных материалов. Одной из важных тенденций последних лет стало широкое применение в современных технологиях материалов с микро- и нанокристаллическим размером зерен. Свойства таких материалов критически зависят от поведения и параметров внутренних границ раздела (межфазных границ и границ зерен), уже хотя бы потому, что в нанокристаллических материалах почти каждый третий атом находится на одной из границ раздела. В последнее десятилетие были обнаружены так называемые фазовые переходы на границах зерен и начато их подробное исследование. Было, в частности, впервые показано, что фазовые переходы на границах зерен приводят к резкому изменению таких свойств границ зерен, как диффузионная проницаемость, энергия, прочность, подвижность и зернограничная адсорбция.

Прежде других зернограничных фазовых переходов, происходящих в двух-, трех- и многокомпонентных системах (переходы смачивания, предплавления и предсмачивания) были обнаружены зернограничные фазовые переходы, связанные с кристаллографическими особенностями границ зерен и межфазных границ. Они, в принципе, возможны и в однокомпонентных системах. К ним относятся фазовые переходы фасетирования и потери огранки (*faceting* и *roughening* в английской терминологии). Они связаны с появлением свехрешеток, общих для решеток двух соседних кристаллов, вблизи так называемых разориентаций совпадения (PCY – решетки совпадающих узлов). Эти явления сродни фасетированию внешней поверхности кристалла, которое используется, к примеру, для формирования квантовых точек и квантовых линий (проволок) с уникальными свойствами, открывающими путь к подлинной наноэлектронике.

В отличие от фасетирования внешней поверхности, определяемого параметрами кристаллической решетки одного кристалла, фазовые переходы фасетирования и потери огранки границ зерен определяются PCY, зависящей от взаимного расположения двух решеток, и их возможная кристаллография намного разнообразнее. Так формируются “кристаллы внутри кристаллов”, и кристаллит материала с кубической решеткой (например, меди), расположенный внутри другого подобного кристаллита, может иметь некубическую огранку. С повышением температуры такие “кристаллы внутри кристаллов” могут (как и некоторые обычные кристаллы) терять свою огранку, а при снижении температуры – вновь ее приобретать. Более того – на некоторых границах зерен из-за взаимодействия соседних (кубических) решеток могут формироваться равновесные прослойки с более низкой, некубической симметрией.

Границам зерен в материалах посвящены монографии [1–21]. Процессы, контролируемые свойствами границ раздела, обсуждаются в книгах [22–42]. К сожалению, в 90-е годы монографии по границам зерен на русском языке не выходили. За это время, не в последнюю очередь благодаря развитию нанотехнологий, эта область науки сильно разрослась, и возникла необходимость выхода в свет работ, обобщающих результаты такого развития. Автор благодарит Институт физики твердого тела РАН, Российский фонд фундаментальных исследований, программу ИНТАС, а также программы научных обменов НАТО и Федерального министерства науки и образования ФРГ за поддержку экспериментальных работ, которые легли в основу этой книги.

# Глава 1. Геометрическая теория структуры границ зерен, термодинамика и классификация фазовых переходов на границах

## 1.1. Геометрическая теория структуры границ зерен и вспомогательные решетки

Опишем геометрическую теорию структуры границ зерен и вспомогательные решетки, следуя [12]. Плоская граница между зернами  $1$  и  $2$  (рис. 1.1) задается при макроскопическом описании пятью независимыми параметрами. Три из них определяют взаимную разориентацию зерен  $\vec{\Theta}$ . Направление вектора  $\vec{\Theta}$  отвечает направлению оси поворота, величина  $\Theta$  – значению угла поворота вокруг этой оси. Два других параметра определяют направление единичного вектора нормали  $\vec{n}$  к плоскости границы. При микроскопическом описании к этим пяти параметрам добавляем еще три координаты  $R_1, R_2, R_3$  вектора  $\vec{R}$  взаимного жесткого смещения зерен  $1$  и  $2$ . Величины  $\vec{\Theta}$  и  $\vec{n}$  определяют в значительной степени физические свойства границ и служат основой их классификации. Если  $\vec{\Theta}$  и  $\vec{n}$  перпендикулярны, т.е. ось поворота лежит в плоскости границы, мы имеем границу наклона, если  $\vec{\Theta}$  и  $\vec{n}$  параллельны – границу кручения. При других взаимных ориентациях  $\vec{\Theta}$  и  $\vec{n}$  границу зерен называют смешанной.

Для образования границ зерен необходимо “превратить монокристалл в бикристалл”. Для этого следует повернуть решетку  $L_1$  вокруг оси, направленной вдоль  $\vec{\Theta}$ , на угол  $\Theta$ . В результате получим решетку  $L_2$ . В наложении  $L_1L_2$  решеток  $L_1$  и  $L_2$  проведем плоскость границы заданной ориентации  $\vec{n}$ . Разместим по одну сторону границы атомы по узлам  $L_1$ , а по другую сторону – по узлам  $L_2$ . В результате получим бикристалл, состоящий из двух жестких половин.

## 1.2. Нуль-решетка

Естественно возникает вопрос, однозначен ли выбор расположения оси поворота  $\vec{\Theta}$ , при котором при данном  $\Theta$  получается заданное наложение  $L_1L_2$ , а значит и заданная структура границы с ориентацией  $\vec{n}$ , или же расположение оси поворота можно выбирать по-разному? Этот вопрос исследовал Боллман [4, 43, 44]. Он показал, что в общем случае (при произвольном  $\vec{\Theta}$ ) существует трехмерная совокупность эквивалентных точек, через любую из которых можно провести искомую ось поворота заданного направления. Эта совокупность точек образует трансляционную решетку, получившую название нуль-решетки (или 0-решетки). Уравнение для нахождения базисных векторов 0-решетки можно получить из следующих рассуждений. Обозначим радиус-вектор узла  $k$  в решетке  $i$  ( $i = 1, 2$ ) символом  $\vec{r}_k^{(i)}$  и будем описывать поворот  $\vec{\Theta}$  матрицей:

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

так что

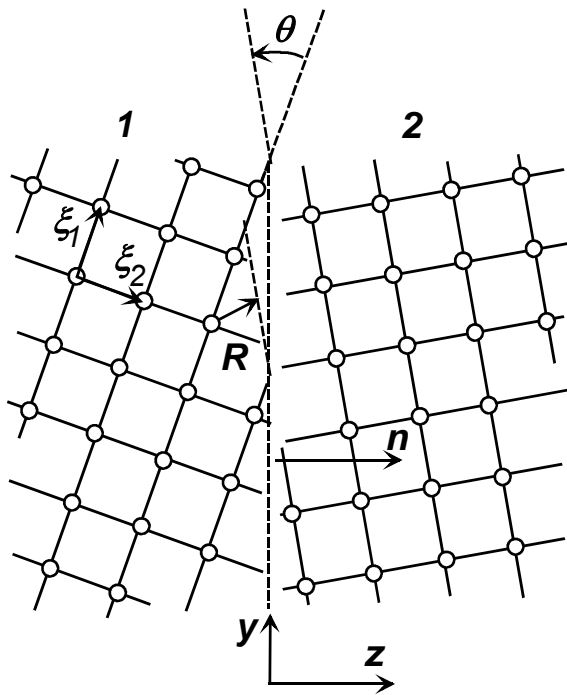


Рис. 1.1. Параметры  $\bar{\Theta}$ ,  $\bar{n}$ , и  $\bar{R}$ , характеризующие плоскую границу наклона между зёрнами 1 и 2 с простой кубической решёткой.  $\{\xi_i\}$  – совокупность базисных векторов прямоугольной системы координат, связанной с кристаллографическими осями зёрна 1. Ось поворота  $\bar{\Theta}$  параллельна базисному вектору  $\xi_3$ .  $x, y, z$  – система координат, связанная с границей.

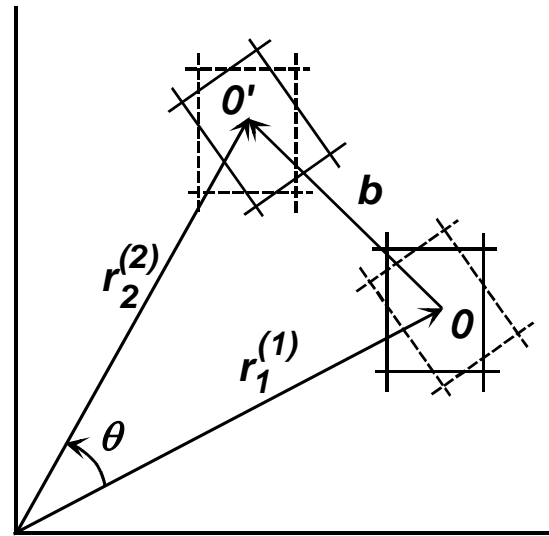


Рис. 1.2. Схема построения узлов 0-решетки [12]

$$\vec{r}^{(2)} = \hat{A} \vec{r}^{(1)} \quad (1.1)$$

или в развернутом виде:

$$\begin{aligned} u^{(2)} &= a_{11} u^{(1)} + a_{12} v^{(1)} + a_{13} w^{(1)} \\ v^{(2)} &= a_{21} u^{(1)} + a_{22} v^{(1)} + a_{23} w^{(1)} \\ w^{(2)} &= a_{31} u^{(1)} + a_{32} v^{(1)} + a_{33} w^{(1)}, \end{aligned}$$

Величина угла поворота  $\Theta$  и направляющие косинусы оси поворота  $C_1, C_2, C_3$  выражаются через элементы  $a_{ij}$  формулами [45] :

$$\cos \Theta = \frac{1}{2}(a_{11} + a_{22} + a_{33} - 1)$$

$$C_1 = (a_{32} - a_{23}) / 2 \sin \Theta, C_2 = (a_{13} - a_{31}) / 2 \sin \Theta, C_3 = (a_{21} - a_{12}) / 2 \sin \Theta,$$

Откуда

$$\hat{A} = \cos \Theta \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + (1 - \cos \Theta) \begin{pmatrix} C_1^2 & C_1 C_2 & C_1 C_3 \\ C_2 C_1 & C_2^2 & C_2 C_3 \\ C_3 C_1 & C_3 C_2 & C_3^2 \end{pmatrix} + \sin \Theta \begin{pmatrix} 0 & -C_3 & C_2 \\ C_3 & 0 & -C_1 \\ -C_2 & C_1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Имеет место соотношение  $C_1 + C_2 + C_3 = 1$ . Пусть при повороте (1) около начала координат на угол  $\Theta$  решетка  $L_1$  переходит в  $L_2$ , пусть точка  $\vec{r}^{(1)}$  является узлом 0-решетки (0-узел), не совпадающим с узлом наложения  $L_1 L_2$  (рис. 1.2). Представим точку  $\vec{r}^{(2)}$ , в которую переходит 0-узел  $\vec{r}^{(1)}$  в виде

$$\vec{r}^{(2)} = \vec{r}^{(1)} + \vec{b}. \quad (1.2)$$

Поскольку при повороте  $\hat{A}$  решетка  $L_1$  переходит как жесткое образование в  $L_2$ , а  $\vec{r}^{(1)}$  представляет собой 0-узел, то  $\vec{r}^{(2)}$  тоже является 0-узлом:

$$\vec{r}^{(2)} = \vec{r}_0. \quad (1.3)$$

При обратном повороте около точки  $0'$ , описываемом матрицей  $\hat{A}^{-1}$ ,  $L_2$  переходит в  $L_1$ , и одна из ячеек  $L_2$  переходит в ту из ячеек решетки  $L_1$ , в которой расположена точка  $0$ . В результате этих операций точки  $0$  и  $0'$  оказываются в эквивалентных положениях внутри своих ячеек. Отсюда следует что соединяющий их вектор есть вектор решетки. Согласно формуле (1.1)

$$\vec{r}^{(1)} = \hat{A}^{-1} \vec{r}^{(2)}. \quad (1.4)$$

Подставляя уравнение (1.4) в выражение (1.2), получим, с учетом формулы (1.3):

$$\hat{A}^{-1} \vec{r}_0 + \vec{b} = \vec{r}_0$$

или

$$(\hat{I} - \hat{A}^{-1}) \vec{r}_0 = \vec{b}, \quad (1.5)$$

где  $\hat{I}$  – единичная матрица. Отсюда

$$\vec{r}_0 = (\hat{I} - \hat{A}^{-1})^{-1} \vec{b}. \quad (1.6)$$

Придавая  $\vec{b}$  всевозможные значения вектора решетки, получим совокупность узлов 0-решетки. Рассмотрим в качестве примера поворот простой кубической решетки на угол  $\Theta$  около оси  $[001]$ . Матрица поворота  $\hat{A}$  в данном случае имеет ранг 2. Это означает, что расположенные в направлении оси поворота узлы 0-решетки вырождаются в прямые, параллельные оси поворота (0-линии [4]). Матрица  $\hat{A}$  равна

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} \cos \Theta & -\sin \Theta \\ \sin \Theta & \cos \Theta \end{pmatrix}.$$

По правилам вычисления обратных матриц получаем:

$$(\hat{I} - \hat{A}^{-1})^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\Theta}{2} \\ -\frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\Theta}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (1.7)$$

Если вектор решетки имеет координаты  $b_1$  и  $b_2$ , то координаты соответствующего узла 0-решетки равны:

$$\begin{aligned} x_{01} &= \frac{1}{2} b_1 + \frac{1}{2} b_2 \operatorname{ctg} \frac{\Theta}{2}, \\ x_{02} &= \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\Theta}{2} b_1 + \frac{1}{2} b_2. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Из уравнения (1.8) следует, что с уменьшением угла  $\Theta$  расстояние между 0-узлами увеличивается. Расположение 0-узлов в плоскости малоугловой границы определяет геометрию дислокационной сетки, которая, как известно, представляет собой релаксированную структуру границы зерен при малых  $\Theta$ . Формально в справедливости этого вывода можно убедиться, переходя к пределу  $\Theta \rightarrow 0$  в формуле (1.5). Подставляя выражение (1.7) в формулу (1.5) и учитывая, что при малых  $\Theta$  справедливо

$$(\hat{I} - \hat{A}^{-1}) \approx \begin{pmatrix} 0 & -\Theta \\ \Theta & 0 \end{pmatrix},$$

получаем формулу Франка для суммарного вектора Бюргера параллельных дислокаций, пересекаемых вектором  $\vec{r}_0$ , лежащим в плоскости границы [25, с. 480]:

$$\vec{r}_0 \times \vec{\Theta} = \vec{b},$$

Отметим, что 0-решетка существует при любых значениях  $\Theta$ . Однако, как следует из уравнений (1.8), при  $\Theta/2 = \operatorname{arccotg}(m/n)$ , где  $m, n$  – такие целые числа, что  $(n + m)/n$  – четные, а координаты 0-узлов в единицах  $b_1 = b_2 = 1$  целочисленные. Это означает, что при этих разориентациях (углах поворота), называемых разориентациями совпадения (специальные углы), в точках  $\vec{r}_n$  располагаются одновременно узлы обеих решеток  $L_1$  и  $L_2$  (совпадающие узлы). Совокупность совпадающих узлов образует подрешетку 0-решетки (и также решеток  $L_1$  и  $L_2$ ). Эта подрешетка называется решеткой совпадающих узлов РСУ (в английской терминологии – coincidence site lattice CSL). Специальные углы (разориентации совпадения) обозначим  $\Theta_0$  или  $\Theta_{0i}$  где индекс  $i$  указывает номер разориентации совпадения.

### 1.3. Решетка совпадающих узлов (PCU)

Объемную долю совпадающих узлов среди узлов одной из решеток наложения  $L_1 L_2$  принято обозначать через  $\Sigma^{-1}$   $\Sigma$  – это, очевидно, число узлов решетки в элементарной

ячейке РСУ. В качестве примера на рис. 1.3 показана проекция на плоскость (110) наложения гранцентрированных кубических решеток, разориентированных на угол  $\Theta_0 = 70,53^\circ$  [110], отвечающий  $\Sigma = 3$ . Выделены совпадающие узлы. Базисные векторы РСУ можно определить аналитически. Простой способ для простой кубической решетки предложил Гриммер [46]. Пусть матрица поворота задана в виде:

$$\hat{A} = \frac{1}{N} \begin{pmatrix} a'_{11} & a'_{12} & a'_{13} \\ a'_{21} & a'_{22} & a'_{23} \\ a'_{31} & a'_{32} & a'_{33} \end{pmatrix}, \quad (1.9)$$

где  $a'_{i,j}$  – целые числа,  $N$  – нечетное целое число. Векторы-столбцы матрицы (1.9) обозначим через  $\vec{a}'_i = N^{-1} \{a'_{1i}, a'_{2i}, a'_{3i}\}, i=1,2,3$ , а общий наибольший делитель чисел  $a'_{1i}, a'_{2i}, a'_{3i}$  – через  $a_i$ . Тогда базисные векторы РСУ наложения  $L_1L_2$  равны:

$$\vec{c}_1 = Na'_1 / \alpha_1, \quad (1.10)$$

$$\vec{c}_2 = ma'_1 + \alpha_1 a'_2, \quad (1.11)$$

$$\vec{c}_3 = pa'_1 + qa'_2 + a'_3, \quad (1.12)$$

где  $m$  – единственное целое число между  $-N/2\alpha_1$  и  $N/2\alpha_1$ , т.е.

$$|m| < \frac{1}{2} \frac{N}{\alpha_1}, \quad (1.13)$$

а  $p$  и  $q$  – единственная пара целых чисел, удовлетворяющих условиям:

$$|p| < \frac{1}{2} \frac{N}{\alpha_1}, |q| < \frac{1}{2} \alpha_1. \quad (1.14)$$

Итак,  $\vec{c}_1$  получаем путем умножения первого вектора-столбца матрицы поворота  $\hat{A}$  на  $N/\alpha_1$ . Чтобы определить  $\vec{c}_2$  надо путем проб найти такое целое  $m$  из  $N/\alpha_1$  его возможных значений, расположенных в интервале (1.13), которое даст вектор (11) с целочисленными компонентами. Наконец,  $\vec{c}_3$  можно определить, если перебрать  $\alpha_1 N/\alpha_1 = N$  возможных целочисленных значений  $p$  и  $q$  и найти из них такую пару, которая при подстановке в выражение (1.12) даст вектор с целочисленными компонентами. Если, как часто бывает,  $\alpha_1 = 1$ , то, согласно выражению (1.14),  $q = 0$ , и уравнение (1.12) упрощается. Зная базисные векторы РСУ, можно определить объем  $V_c$  ее элементарной ячейки. Он равен определителю  $\Delta$  матрицы, векторы-столбцы которой равны  $\vec{c}_1, \vec{c}_2, \vec{c}_3$ . Если  $\Delta$  выразить в атомных объемах, то  $\Delta$  – число атомов в элементарной ячейке РСУ, т.е.  $\Delta = \Sigma$ . Можно показать, что  $N = \Sigma$  [47]. Перечень разориентаций совпадения  $\Theta_{0i}$  для кубических решеток при  $\Sigma < 50$  также приведен в [47] и в [12]. Метод определения специальных углов для гексагональных кристаллов с рациональным отношением осей  $c/a$  дан в работе [47, с. 87], для других решеток – в работах [48–51]. Представление о РСУ позволяет провести классификацию границ. Граница, содержащая только совпадающие узлы наложения  $L_1L_2$ ,



называется симметричной, если она совпадает с одной из плоскостей симметрии наложения  $L_1L_2$ , и квазисимметричной в противном случае. Граница, содержащая, кроме совпадающих, еще и несовпадающие узлы решеток  $L_1$  и (или)  $L_2$ , называется несимметричной [58].

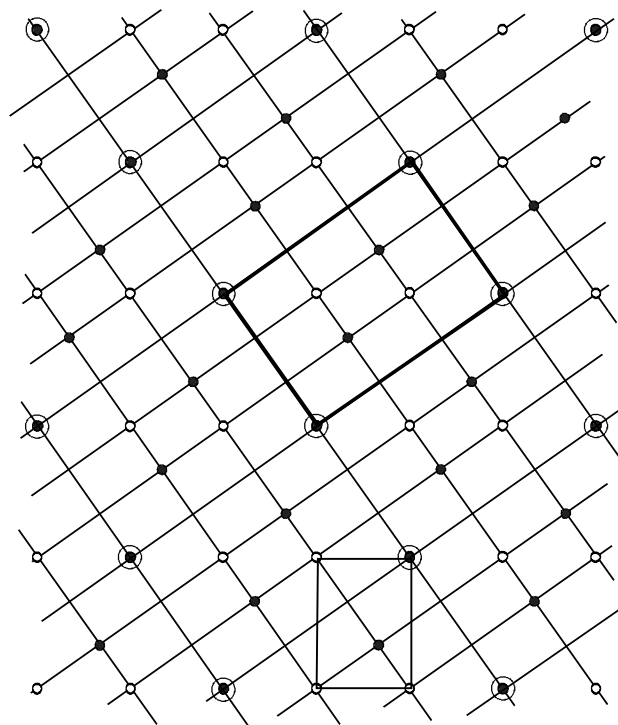


Рис. 1.3. Наложение гранецентрированных кубических решеток  $L_1$  (светлые кружки) и  $L_2$  (темные кружки), повернутых одна относительно другой на угол  $\Theta = 70,53^\circ$  около оси [110] ( $\Sigma = 3$ ). Двойные кружки – совпадающие узлы, тонкие линии – следы плоскостей ПРН, толстые линии – элементарная ячейка РСУ. Показана также элементарная ячейка решетки  $L_1$ .

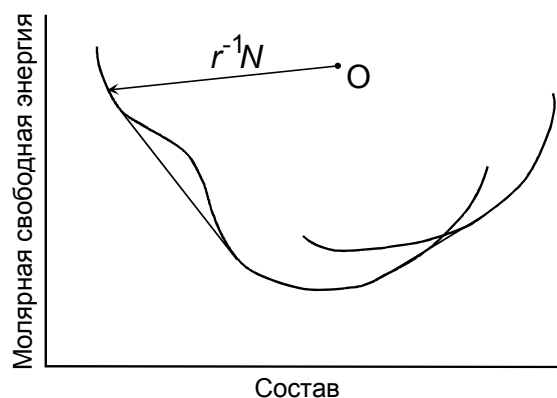


Рис. 1.4. Две пересекающиеся кривые для свободной энергии в бинарной системе в условиях постоянного давления и температуры.

#### 1.4. Полная решетка наложений (ПРН)

Легко обнаружить, что при разориентациях совпадения каждому значению  $\Theta_{0i}$  отвечает свой характерный узор решетки наложений (см., например, рис. 1.3). Этот узор сохраняется при трансляциях решетки  $L_1$  относительно  $L_2$  на разностные векторы  $\Delta\vec{r} = \vec{r}^{(1)} - \vec{r}^{(2)}$ , но претерпевает смещения. При этом часть узлов  $L_1$  переходит в узлы  $L_2$  (см. рис. 1.2), а бывшие совпадающие узлы разделяются. Совокупность точек, занимаемых атомами обеих решеток при всевозможных трансляциях  $\Delta\vec{r}$ , сохраняющих узор наложения, образует полную решетку наложений ПРН (в английской терминологии – displacement shift complete lattice, DSC). Прямоугольная сетка на рис. 1.3 представляет собой пересекающиеся плоскости ПРН для случая  $\Sigma = 3$ .

Из способа построения ПРН следует, что решетки  $L_1$ ,  $L_2$  и РСУ являются подрешетками ПРН. Из рис. 1.3 следует, что в объеме  $V_1$  одной элементарной ячейки решетки  $L_1$  уместается три элементарных ячейки ПРН (в третьем измерении в данном

примере периоды решетки  $L_1$  и ПРН совпадают). Можно показать [47], что это свойство общее: объем  $V_D$  элементарной ячейки ПРН связан с  $V_1$  соотношением

$$V_1 = \Sigma V_D. \quad (1.15)$$

Из уравнений (14) и (15) следует:

$$V_C V_D = V_1^2, \quad (1.16)$$

или, если объемы измерять в единицах  $V_1$ :

$$V_C V_D = 1.$$

Это значит, что объемы элементарных ячеек РСУ и ПРН – взаимно обратные величины. Более того, для простой кубической решетки ПРН является обратной решеткой по отношению к РСУ. Их структурные матрицы  $\hat{S}_C$  и  $\hat{S}_D$  удовлетворяют соотношению

$$\hat{S}_C \hat{S}_D = \hat{I}, \quad (1.17)$$

где  $\hat{I}$  – единичная матрица.

Из рис. 1.3 следует, что ПРН одинакова по обе стороны границы, а расположение атомов по узлам ПРН таково, то на плоскостях, образованных узлами ПРН (как параллельных границе, так и пересекающих ее) и имеющих одинаковые индексы  $h, k, l$ , ретикулярная плотность атомов одинакова. В этом смысле плоскости ПРН инвариантны относительно поворотов  $\vec{\Theta}$ , переводящих  $L_1$  в  $L_2$ . Физический смысл ПРН уточнен в главе 2, где указывается, что ее базисные векторы являются векторами Бюргерса полных зернограницных дислокаций. Правила построения РСУ и ПРН для кубических решеток с базисом (г.ц.к., о.ц.к.) изложены в работе [43] и обсуждены в работе [54]. В частности, соотношение (17) заменяется при этом на выражение

$$\hat{S}_D \hat{S}_C (L_1^{-1} L_2^{-1}) = \hat{I},$$

где  $\hat{S}_C (L_1^{-1} L_2^{-1}) = \hat{Y}$  – структурная матрица РСУ в наложении обратных решеток  $L_1^{-1}$  и  $L_2^{-1}$ .

Как отмечалось выше, 0-решетка может быть построена для поворотов любой решетки на любой угол. Рассматривая поворот полной решетки наложения, отвечающей разориентации совпадения  $\vec{\Theta}_{0,i}$ , на угол  $\delta\vec{\Theta} = \vec{\Theta} - \vec{\Theta}_{0,i}$ , приходим к понятию о вторичной 0-решетке или, кратко, 02-решетке. Ее узлы  $\vec{r}^{(02)}$  определяем по формуле

$$(\hat{I} - \delta\hat{A}^{-1})\vec{r}^{(02)} = \vec{B}, \quad (1.18)$$

где  $\delta\hat{A} = \hat{A}_C^{-1} \hat{A}$ . Здесь  $\hat{A}_C$  и  $\hat{A}$  – матрицы поворота, генерирующие разориентации  $\vec{\Theta}_{0,i}$  и  $\vec{\Theta}$  соответственно;  $\{\vec{B}\}$  – векторы ПРН для угла  $\vec{\Theta}_{0,i}$ . При  $\vec{\Theta}_{0,i} = 0$  имеем  $\hat{A}_C \equiv \hat{I}$ ,  $\{\vec{B}\} \equiv \{\vec{b}\}$  и формула (1.18) переходит в формулу (1.5), т.е. в уравнение для (первичной) 0-решетки. Предельный переход  $\delta\vec{\Theta} \rightarrow 0$  в формуле (1.18) вновь приводит к формуле Франка для суммарного вектора Бюргерса, но теперь уже зернограницных дислокации (ЗГД), пересекаемых вектором  $\vec{r}^{(02)}$ . Таким образом, подстройка разориентации  $\vec{\Theta}$  к близкой

разориентации совпадения  $\vec{\Theta}_{0,i}$  может осуществляться появлением на границе совпадения сетки ЗГД с векторами Бюргерса, являющимися векторами ПРН.

### 1.5. Применимость равновесной термодинамики к границам зерен

Ретроспективный взгляд на проблему термодинамической возможности фазовых переходов на границах зерен показывает, что направление и обоснованность теоретических и экспериментальных поисков зернограничных фазовых переходов тесно связаны с общепринятыми (в данное время) представлениями о структуре и термодинамике границ. Так например, в настоящее время основные условия направлены на обнаружение переходов "специальная граница - граница общего типа", фазовых переходов фасетирования, а также зернограничных переходов смачивания, обволакивания, предплавления и предсмачивания. В 50-х годах, когда модели "жидкой", "квазижидкой", "островковой" границ зерен господствовали безраздельно, активно обсуждалось зернограничное плавление. Под зернограничным плавлением понималось плавление самой границы, в то время когда объем кристалла находится еще в твердом состоянии. Такая возможность плавления по границам следует из не вполне корректных представлений о неравновесности границ зерен: энергия границ (а значит, и химический потенциал атомов в границе) выше, чем в объеме кристалла. Отсюда делался вывод, что граница может перейти в жидкое состояние раньше (то есть при более низкой температуре), чем объем кристалла. Поэтому анализ возможности зернограничных фазовых переходов должен начинаться с обсуждения применимости представлений равновесной термодинамики к границам зерен.

Как известно, границы зерен в отличие от, скажем, вакансий относятся к неравновесным дефектам кристалла. Действительно, энергия образования границы зерен в бесконечно протяженном кристалле бесконечно велика и не может быть скомпенсирована за счет роста конфигурационной энтропии. Исключение составляют границы гетерогенных дефектов флуктуационного происхождения, однако равновесная протяженность таких границ мала во всем температурном интервале существования твердой фазы.

Для анализа применимости методов равновесной термодинамики к границам зерен необходимо прежде всего придать точный смысл утверждению о неравновесности границ в конечной системе. Равновесие системы, включающей в себя поверхности раздела, в частности границы зерен, отвечает минимуму соответствующего термодинамического потенциала системы с учетом наложенных на систему ограничений. Поскольку поверхностное натяжение равновесной поверхности неотрицательно, минимум термодинамического потенциала достигается при нулевой площади поверхности, так что наличие достаточного числа ограничений необходимо для существования любой равновесной поверхности.

Ограничения могут иметь термодинамический характер, когда фиксируются такие термодинамические параметры системы, как объем, энергия и геометрический характер, когда указываются точки или линии, через которые обязана проходить поверхность. Если, например, в двухфазной системе фиксируются температура, объем и количество вещества так, чтобы минимум свободной энергии системы отвечал существованию двух фаз, атомы не будут переходить из фазы в фазу, так как равновесные объемы, приходящиеся на один атом каждой из фаз, различны. Поэтому такая система не сможет стать однофазной, и минимальное значение площади межфазной границы отлично от нуля. Таким образом, для существования равновесной межфазной поверхности раздела достаточно только термодинамических условий.

В случае границы зерен разделенные ею области различаются лишь ориентацией в пространстве. Можно сказать, что с термодинамической точки зрения граница зерен представляет собой вырожденный случай межфазной поверхности в том смысле, что различие между разделяемыми границей областями отсутствует. В отсутствие анизотропных внешних термодинамических сил, таких, как электрическое или магнитное поле, по обе стороны границы зерен лежит одна и та же фаза. (Под фазой здесь мы понимаем такую часть системы, которая характеризуется определенной функциональной зависимостью между параметрами состояния например определенной зависимостью химического потенциала от основных интенсивных переменных: температуры, давления, концентраций и т.д.). Если две области, заполненные одной фазой, находятся в равновесии между собой, то их состав, давление в них и другие интенсивные характеристики совпадают. Поэтому переход вещества через границу зерен, т.е. миграция границы, не связан с изменением термодинамических параметров объема. Тогда для существования в веществе равновесных границ зерен недостаточно условий только термодинамического типа. Таким образом, при наличии только термодинамических условий, наложенных на систему, могут существовать равновесные межфазные поверхности, но не может быть равновесных межзеренных границ.

Для границ зерен (из-за их вырожденности) одних только термодинамических условий недостаточно (в этом смысле они – менее равновесные образования, чем границы фаз), но их существование в кристалле можно обеспечить с помощью геометрических ограничений. Граница может быть закреплена на поверхности канавками термического травления, а в объеме – включениями другой фазы. В этих случаях граница находится в равновесии с разделенными ею объемами и может изучаться с позиций равновесной термодинамики поверхностных явлений [55, 56].

Если на поликристалл действует анизотропная термодинамическая сила, то ситуация меняется. Например, если магнитоанизотропный материал поместить в магнитное поле, то химический потенциал атомов в зерне будет зависеть, кроме обычных скалярных параметров, еще и от ориентации зерна в магнитном поле. Поэтому два разделенных границей зерна, по-разному ориентированные относительно направления магнитного поля, представляют собой, по нашему определению, разные термодинамические фазы. Так что, в этом случае граница зерен является с термодинамической точки зрения межфазной границей (вырождение снимается). В таком кристалле могут существовать равновесные изолированные замкнутые зерна.

Классическая термодинамика поверхностных явлений описывает поверхности раздела между жидкостью и газом или между двумя жидкостями (если не считать теории равновесной огранки кристалла). Граница зерен разделяет две кристаллические фазы, и это требует анализа. Поверхностное натяжение  $\sigma$  – это поверхностное сгущение термодинамического потенциала  $\Omega = -PV + \sigma A$  (где  $P$  – давление,  $V$  – объем, а  $A$  – площадь поверхности раздела) [13]. Но что следует понимать под давлением, когда речь идет о твердом теле?

Как отмечал Гиббс, в твердом теле термодинамические свойства поверхности описываются не одной величиной  $\sigma$ , как в жидкости, а двумя разными величинами [57]. Первая из них, которую Гиббс также обозначает  $\sigma$ , выражает работу, необходимую для образования единицы площади поверхности. Это скалярная величина  $\sigma$ , зависящая от ориентации поверхности по отношению к кристаллографическим осям кристалла. Вторая характеристика поверхности отвечает работе по растяжению уже существующей поверхности. Она представляет собой, вообще говоря, двумерный тензор второго ранга  $\beta_{\lambda\mu}$ , так как работа по растяжению поверхности может зависеть от направления, в котором эту поверхность растягивают.

Чтобы яснее показать смысл этих характеристик, рассмотрим мысленные

эксперименты по их измерению. Первый эксперимент по измерению  $\sigma$  представляет собой идеализацию хорошо известного метода нуль-ползучести. Тонкая кристаллическая пластинка упруго деформирована (сжата) под действием поверхностных сил. Если нагреть ее до температуры, при которой становится заметной диффузионная подвижность атомов, то площадь пластинки начнет уменьшаться. Прикладывая соответствующие силы к ребрам пластинок, можно уравновесить эти силы, так что скорость уменьшения размеров пластинки за счет диффузионной ползучести обратится в нуль (откуда и название метода). Измерив эти силы, мы определим величину  $\sigma$ .

Второй мысленный эксперимент был рассмотрен самим Гиббсом. Соответствующий метод измерений по аналогии с предыдущим можно назвать методом нуль-упругости. Вместо того, чтобы нагревать пластинку до диффузионной температуры, приложим к ее ребрам силы так, чтобы обратить в нуль все ее внутренние напряжения. Эти силы уравнивают натяжения поверхностей пластины и позволяют их измерить. Натяжения, измеренные таким образом, могут, очевидно, принимать различные значения для разных направлений и в совокупности позволяют определить тензор  $\beta_{\lambda\mu}$ . "Однако, натяжения поверхностей, определенные таким образом, очевидно, могут принимать различные значения для различных направлений и совершенно отличны от величины, обозначенной через  $\sigma$ , которая представляет собой работу, необходимую для образования единицы поверхности посредством произвольного обратимого процесса, и несвязана ни с какими представлениями о направлении" (Дж.В.Гиббс [57, стр.164]).

Для кристаллического твердого тела два описанных процесса действительно различаются по существу, так как невозможно создать новый участок поверхности, размер которого меньше периода решетки в данном направлении, но растянуть поверхность таким образом можно. Отсюда, кстати, следует, что с тензором  $\beta_{\lambda\mu}$  в случае равновесной поверхности связаны эффекты порядка отношения межатомного расстояния к размеру кристалла. Тем не менее учет этих эффектов в некоторых случаях принципиален даже для макроскопических тел [58–60]. Например, как показано в [61], наличие двух независимых характеристик поверхности налагает жесткие ограничения на возможность существования на поверхности различных двумерных фаз.

Рассмотренные выше термодинамические связи и геометрические ограничения определяют условия, в которых границы зерен являются равновесными объектами, и применение к ним представлений и методов равновесной термодинамики и статистической физики полностью правомочно.

## 1.6. Термодинамика зернограничных фазовых переходов

Чтобы корректно обсуждать термодинамику зернограничных фазовых переходов, мы начнем с вывода некоторых основополагающих соотношений. Прежде всего определим величину свободной энергии поверхности раздела  $\sigma$ , приходящуюся на единицу площади поверхности. Для этого рассмотрим бикристалл, состоящий из двух объемных фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , разделенных плоской границей раздела. Этот бикристалл растет в замкнутом объеме в равновесных условиях путем присоединения атомов из соответствующих резервуаров. Вся система, включая эти резервуары поддерживается при постоянной температуре  $T$ , гидростатическом давлении  $P$  и химическом потенциале  $\mu_i$  каждого из компонентов. Для такой системы мы можем использовать первый и второй законы термодинамики и записать увеличение внутренней энергии за счет присоединения атомов к бикристаллу в виде:

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sigma dA, \quad (1.19)$$

где  $S$  – энтропия,  $V$  – объем,  $N_i$  – количество атомов компонента  $i$ ,  $C$  – количество компонентов, а  $A$  – площадь плоской границы раздела. Уравнение (1.19) содержит обычные объемные члены плюс член  $\sigma dA$ , который отвечает за увеличение внутренней энергии системы, связанное с ростом площади границы раздела. Из уравнения (1.19) получаем:

$$\sigma = \left[ \frac{\partial E}{\partial A} \right]_{S, V, N_i}, \quad (1.20)$$

таким образом,  $\sigma$  определяется как увеличение внутренней энергии системы, содержащей границу раздела, на единицу увеличения площади границы раздела при постоянных энтропии и объеме системы в замкнутых условиях, иными словами, при условии, что  $N_i$  не изменяются [62]. Рассматривая дополнительные термодинамические переменные, можно сформулировать другие соотношения для  $\sigma$  [62]. Воспользуемся определениями для свободной энергии Гиббса  $G$ , свободной энергии Гельмгольца  $F$  и большого термодинамического потенциала  $\Omega$ :

$$G = E + PV - TS, \quad (1.21a)$$

$$F = E - TS, \quad (1.21б)$$

$$\Omega = E - TS - \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i. \quad (1.21в)$$

Комбинируя каждое из этих выражений с уравнением (1.19) получим дополнительные соотношения

$$dG = -SdT - VdP + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sigma dA, \quad (1.22a)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sigma dA, \quad (1.22б)$$

$$d\Omega = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sigma dA. \quad (1.22в)$$

Поэтому  $\sigma$  равно

$$\sigma = \left[ \frac{\partial G}{\partial A} \right]_{T, P, N_i}, \quad (1.23a)$$

$$\sigma = \left[ \frac{\partial E}{\partial A} \right]_{S, V, N_i}, \quad (1.23б)$$

$$\sigma = \left[ \frac{\partial \Omega}{\partial A} \right]_{S, V, N_i}, \quad (1.23в)$$

Уравнение (1.23a) показывает, что  $\sigma$  равно увеличению свободной энергии Гиббса замкнутой системы на единицу увеличения площади поверхности раздела при постоянных  $T$  и  $P$ . Соотношение (1.23в) показывает, что  $\sigma$  равно увеличению большого термодинамического потенциала открытой системы на единицу увеличения площади поверхности при постоянных  $T$ ,  $V$  и  $\mu_i$ . На практике уравнения, которые применяются для

определения  $\sigma$ , и тип термодинамического потенциала, который используется для описания системы, зависит от конкретных условий и ограничений. Так, например, формулировка  $\sigma$  через большой термодинамический потенциал удобна для описания системы с постоянным объемом, являющейся частью большого многокомпонентного бикристалла при постоянной температуре. В этом случае локальная система будет открыта для обмена компонентами с окружающим объемом, а два больших кристалла, образующих границу будут служить как резервуары с постоянным химическим потенциалом  $\mu_i$ . С другой стороны, формулировка через свободную энергию Гиббса будет более предпочтительной для замкнутой однокомпонентной системы при постоянных  $T$  и  $P$ .

Другой важный результат можно получить, интегрируя уравнение (1.29) с использованием теоремы Эйлера:

$$E = TS - PV + \sum_{i=1}^c \mu_i N_i + \sigma A, \quad (1.24)$$

или, учитывая (1.21a):

$$\sigma = \frac{1}{A} \left[ G - \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i \right]. \quad (1.25)$$

поскольку величина  $\sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$  представляет собой полную свободную энергию Гиббса, которой будут обладать однородные объемные фазы  $\alpha$  и  $\beta$  в сумме, если бы они состояли из одного и того же числа компонентов с одинаковым химическим потенциалом, мы можем определить  $\sigma$  как избыток гиббсовской свободной энергии полной системы на единицу площади поверхности раздела, возникающей из-за наличия границы раздела.

Если продифференцировать уравнение (1.24) и вычесть полученный результат из (1.19), то мы получим:

$$Ad\sigma = -SdT + VdP - \sum_{i=1}^c N_i d\mu_i. \quad (1.26)$$

Отметим, что все выведенные выше соотношения были получены для системы, содержащей границу раздела и две примыкающие объемные фазы. Мы предполагаем, что в такой системе свойства фаз  $\alpha$  и  $\beta$  в непосредственной близости от границы раздела будут отличаться от свойств этих же фаз вдали от границы. Однако, на достаточно большом расстоянии от границы раздела свойства объема остаются неизменными. Тогда систему можно разделить на части, содержащие однородные фазы  $\alpha$  и  $\beta$ , и относительно узкий слой с границей раздела в середине, в котором свойства фаз существенно зависят от наличия границы. Теперь для любой однородной области уравнение (1.26) сводится к стандартному уравнению Гиббса-Дюгема [63]:

$$0 = SdT - VdP + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i. \quad (1.27)$$

И мы можем записать уравнения для такой системы в виде:

$$-[S]dT - [V]dP + \sum_{i=1}^C [N_i]d\mu_i + d\sigma = 0 \quad (1.28a)$$

$$-S^\alpha dT - V^\alpha dP + \sum_{i=1}^C N_i^\alpha d\mu_i + 0 = 0 \quad (1.28б)$$

$$-S^\beta dT - V^\beta dP + \sum_{i=1}^C N_i^\beta d\mu_i + 0 = 0 \quad (1.28в)$$

Первое уравнение относится к слою, содержащему поверхность раздела, а величины в квадратных скобках описывают экстенсивные термодинамические переменные (на единицу площади поверхности) для материала, содержащегося в этом слое. Величины  $T_s$ ,  $V_s$  и  $\mu_s$  одинаковы во всех точках системы, как того требует термодинамическое равновесие. Очень важно в таком подходе то, что однородные области  $\alpha$  и  $\beta$  не вносят никакого вклада в  $d\sigma$ . Поэтому точный выбор границ пограничного слоя не играет роли. Нужно только, чтобы границы этого слоя были выбраны таким образом, чтобы слой этот был достаточно толст и включал бы весь неоднородный материал, испытывающий влияние границы раздела.

Уравнения (1.28) составляют набор  $\phi+1$  линейных уравнений (где  $\phi$  – число объемных фаз), который содержит  $3+C$  переменных (то есть  $T$ ,  $P$ ,  $\sigma$  и  $\mu_i$ ). Поэтому мы можем удалить любые  $\phi$  переменных, чтобы получить соотношение между оставшимися  $3+C-\phi$  переменными,  $2+C-\phi$  из которых могут изменяться независимо. Отметим, что количество независимых переменных, определенных этим способом обычно называют числом степеней свободы  $d_F$ . Оно равно полному количеству переменных за вычетом количества уравнений, то есть:

$$d_F = 2 + C - \phi.$$

Это соотношение идентично обычному правилу фаз для объемных фаз, в котором не учитывается наличие границы раздела, поскольку в этом случае на одну переменную меньше, но зато меньше и на одно уравнение.

Перейдем теперь к описанию обобщенной системы, содержащей несколько фаз и разнообразные границы раздела. Запишем для этого набор уравнений, в который входит по одному уравнению типа Гиббса-Дюгема (1.28а) для каждой пограничной фазы и по одному уравнению Гиббса-Дюгема типа (1.28б) для каждой объемной фазы в системе. Пренебрежем в первом приближении влиянием капиллярности из-за наличия искривленных поверхностей раздела и предположим, что все фазы однородны и свободны от напряжений. В то же время, мы будем учитывать влияние геометрических переменных (1.29).

Отметим, что в уравнениях (1.29) предполагается наличие равновесия между всеми сосуществующими пограничными и объемными фазами, а  $T$ ,  $P$  и  $\mu_i$  одинаковы во всех точках системы. Уравнения (1.29) позволяют определить многомерное фазовое пространство, координаты которого являются независимыми переменными, описывающими состояние всей системы. Теперь можно сформулировать правило фаз и построить фазовые диаграммы для сосуществующих объемных и пограничных фаз.



$$\left. \begin{aligned}
& \frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} dn_1' + \frac{\partial \sigma'}{\partial n_2'} dn_2' + \frac{\partial \sigma'}{\partial \theta_1'} d\theta_1' + \frac{\partial \sigma'}{\partial \rho_1'} d\rho_1' + \frac{\partial \sigma'}{\partial \rho_2'} d\rho_2' - \\
& - d\sigma' - [S']dT + [V']dP - \sum_{i=1}^C [N_i']d\mu_i = 0 \\
& \frac{\partial \sigma''}{\partial n_1''} dn_1'' + \frac{\partial \sigma''}{\partial n_2''} dn_2'' + \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta_1''} d\theta_1'' + \frac{\partial \sigma''}{\partial \rho_1''} d\rho_1'' + \frac{\partial \sigma''}{\partial \rho_2''} d\rho_2'' - \\
& - d\sigma'' - [S'']dT + [V'']dP - \sum_{i=1}^C [N_i'']d\mu_i = 0 \\
& \dots \\
& 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 - S^\alpha dT + V^\alpha dP - \sum_{i=1}^C N_i^\alpha d\mu_i = 0 \\
& 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 - S^\beta dT + V^\beta dP - \sum_{i=1}^C N_i^\beta d\mu_i = 0
\end{aligned} \right\} \quad (1.29)$$

В самом простом случае одной объемной фазы и одной границы (границы зерен) уравнения (1.29) сводятся к двум уравнениям, содержащим  $C + 8$  переменных, то есть  $T$ ,  $P$ ,  $\mu_i$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\theta$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  и  $\sigma$ . Количество независимых переменных  $d_F$ , то есть число переменных за вычетом числа уравнений равно  $d_F = C + 6$ . В качестве независимых переменных можно выбрать, например,  $T$ ,  $\mu_i$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\theta$ ,  $\rho_1$  и  $\rho_2$ . Если задать значения этих величин, то все оставшиеся переменные будут автоматически определены. Эти  $C + 6$  переменных и описывают состояние системы. Мы можем представить себе  $(C+6)$ -мерное фазовое пространство для системы [64], каждая точка которого соответствует определенному состоянию системы. Иными словами, полное число переменных, описывающих состояние границ зерен равно шести плюс число химических компонентов. Из них пять – это геометрические переменные, к ним добавляются температура и по одному химическому потенциалу для каждого компонента (или давление плюс состав). Пять геометрических переменных – это три угловых переменных, определяющих вектор  $\vec{\Theta}_2$  то есть разориентацию двух соседних зерен, а две других переменных определяют ориентацию нормали  $\vec{n}$  к границе зерен. Мы не будем рассматривать еще четыре геометрических переменных, связанных с взаимной трансляцией соседних зерен. В такой постановке задачи площадь границ является экстенсивной переменной. Мы будем говорить о площади проекции вдоль  $\vec{n}$ .

Если сосуществуют  $\phi^I$  пограничных фаз, то система (1.29) будет содержать  $\phi^I + 1$  уравнений, при этом каждое из уравнений для границы раздела будет содержать  $C + 8$  переменных. Однако, как уже отмечалось, каждый из этих наборов из  $C + 8$  переменных связан с  $C + 8$  переменными, описывающими обобщенную границу раздела (то есть  $\sigma$ ,  $T$ ,  $P$ ,  $\mu_i$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\theta$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ) и требующих минимизации полной энергии границы раздела (на единицу площади проекции вдоль  $\vec{n}$ ). Поэтому число истинно независимых переменных равно [64]:

$$d_F^I = (C + 8) - (\phi^I + 1) = C + 7 - \phi^I. \quad (1.30)$$

Уравнение (1.30) представляет собой локальное правило фаз для границ раздела, которое определяет количество переменных, остающихся независимыми в присутствии пограничных фаз в локальной области границы раздела. Можно построить фазовые диаграммы, на которых изображены области сосуществования пограничных фаз, подчиняющихся этому правилу фаз (1.30). На практике обычно рассматривают более простые случаи с меньшим числом переменных. В особенности прост случай, если все сосуществующие фазы имеют одну и ту же разориентацию, как в случае фасетированных границ раздела. В этом случае правило фаз имеет вид

$$d_F^I = (C + 7 - \phi^I) - (C + 1 + 3) = 3 - \phi^I, \quad (1.31)$$

что полностью аналогично сечению объемной фазовой диаграммы для трехкомпонентной системы при постоянных  $T$  и  $P$  [65], где число степеней свободы для объемных фаз  $d_F^V$  связано с числом объемных фаз  $\phi^V$  в соотношении:

$$d_F^V = 3 - \phi^V. \quad (1.32)$$

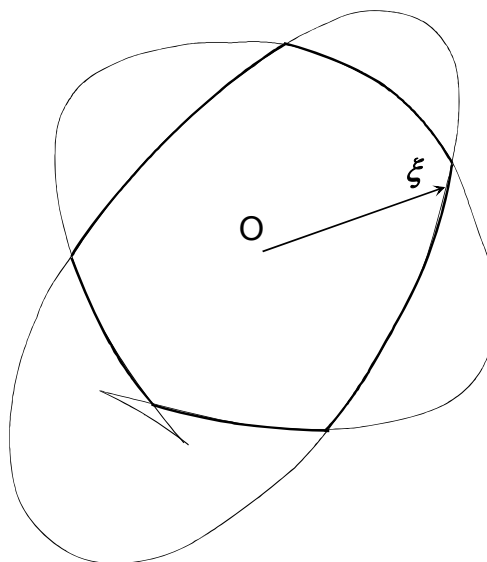


Рис. 1.5. Две пересекающиеся  $\xi$ -диаграммы для системы, в которой существуют две структуры границы зерен с одним и тем же  $\bar{\Theta}$ .

### 1.7. Зернограничные фазовые переходы первого рода

Чтобы проанализировать зернограничный фазовый переход, представим себе две или более разных структур границы зерен и проанализируем графически, как меняется  $\sigma$  этих фаз с изменением одной из негеометрических переменных. Термодинамика требует, что зависимости  $\sigma$  от всех этих переменных должны быть непрерывными. Рассмотрим область температур, в которых две таких гипотетических зависимости пересекаются. Если в однокомпонентной системе при постоянном давлении поверхность жидкости может иметь две структуры, то фазовый переход между этими двумя структурами происходит в точности в той точке, где пересекаются две температурных зависимости  $\sigma(T)$ . Эта

ситуация идентична фазовому переходу первого рода в однокомпонентной системе в трех измерениях. В этом случае роль  $\sigma$  играет энергия Гиббса.

Покажем, что этот простой пример некорректен для границ раздела в твердой фазе. Для этого рассмотрим пример из другой области. Хорошо известно, что фазовые переходы в системе с постоянным средним составом не всегда происходят в той точке, где пересекаются (температурные) зависимости молярных свободных энергий Гиббса двух фаз. На рис. 1.4 схематически показаны две пересекающиеся кривые для свободной энергии в бинарной системе в условиях постоянного давления и температуры. Общая касательная описывает двухфазное равновесие разных по составу сосуществующих фаз. Суммарная энергия этих двух фаз будет ниже, чем энергия системы, описываемая любой точкой на кривых, к которым проведены касательные. Таким образом, точки пересечения кривых свободной энергии в такой системе не соответствуют фазовым переходам. Поскольку в системе зафиксирован только средний состав, то такая система имеет возможность находить равновесие с низкой свободной энергией, комбинируя фазы разного состава. С этим связано наиболее важное различие между фазовыми переходами в однокомпонентных и двухкомпонентных системах. Обе фазы должны находиться при одной и той же температуре, но зафиксирован только общий (средний) состав.

Условия равновесия в таком случае будут описываться теоремой выпуклости [64], которая требует, что кривая зависимости свободной молярной энергии от состава при постоянной температуре должна быть выпуклой. Такая выпуклая кривая, состоящая из искривленных участков и касательных прямых, показана схематически на рис. 1.4. Искривленные участки описывают однофазные области, а касательные прямые описывают величины свободных энергий смесей фаз, состав которых определяется точками касания прямой и кривых свободной энергии. Эта конструкция исключает не только все вогнутые участки кривых, но и области пересечения кривых свободной энергии между собой. Поскольку влияние температуры и давления изменяет форму и положение кривых свободной энергии, состав двухфазных областей тоже изменяется. Эти изменения состава графически отображаются на фазовых диаграммах. Особый интерес представляют условия, когда две кривые зависимости свободной энергии от состава касаются друг друга, не пересекаясь. Такая ситуация описывает конгруэнтные фазовые переходы, когда две фазы одного и того же состава находятся в равновесии.

В многокомпонентных системах зависимость свободной энергии от состава при постоянной температуре и постоянном давлении представляет собой гиперповерхность. Условие равновесия требует, что эта гиперповерхность тоже должна быть выпуклой, а все вогнутые участки заменяются касательными гиперплоскостями. Правило фаз описывает, сколько фаз может сосуществовать в данных условиях. Правило фаз можно легко интерпретировать геометрически с помощью таких касательных гиперплоскостей. Важной особенностью фазовых диаграмм является, какие переменные будут выбраны в качестве осей. Такие величины, как состав, не обязательно одинаковы в сосуществующих фазах. Поэтому, если состав выбран в качестве одной из координат, то на фазовых диаграммах появятся разрывы, в которых сосуществуют две и более фаз. В таких многофазных областях должны существовать коноды (линии или плоскости), обозначающие состав сосуществующих фаз. Такие величины, как температура, давление и химические потенциалы имеют одно и тоже значение во всех сосуществующих фазах. Если эти величины выбраны в качестве осей на фазовой диаграмме, то коноды должны быть перпендикулярны к этим осям. Если все координаты, в которых построена фазовая диаграмма такие, то на ней не будет разрывов. Сечения многомерных фазовых диаграмм, перпендикулярные к таким осям, легче интерпретировать, поскольку сосуществующие фазы всегда лежат в такой плоскости сечения.

Представим теперь две различных зернограничных фазы, которые описываются двумя пересекающимися зависимостями  $\sigma$  от интенсивных переменных. Предположим, что каждая из этих кривых  $\sigma$  является непрерывной функцией всех интенсивных переменных, включая  $\vec{n}$ . Будет ли точка пересечения этих кривых соответствовать условиям фазового перехода? Поскольку система открыта, то температура и химический потенциал всех сосуществующих зернограничных фаз одинаковы. Поэтому мы должны сравнивать зернограничные фазы при одной и той же температуре и химическом потенциале. Это справедливо даже в том случае, если в качестве переменных используются составы зерен. Геометрические переменные требуют отдельного рассмотрения. Мы можем попытаться зафиксировать разориентацию  $\vec{\Theta}$ , однако известно, что границы зерен могут распадаться на несколько границ, суммарная разориентация которых эквивалента  $\vec{\Theta}$ . Ориентация  $\vec{n}$  обычно может быть зафиксирована только в среднем, так что граница зерен сохраняет возможность фасетирования.

Существует целый ряд построений, которые позволяют проанализировать зависимость от  $\vec{n}$ . Херринг [66] предложил конструкцию касающейся сферы, которую Франк [67] упростил, перейдя к  $\sigma^{-1}$ . В этой конструкции пробная сфера становится плоскостью касания. Этот метод впоследствии использовали Хоффман и Кан [68, 69] для построения  $\xi$  – векторной функции  $\sigma$ . Франк воспользовался обратной величиной  $\sigma$  и показал, что график  $\sigma^{-1}$  в полярных координатах должен быть выпуклым. Иными словами, любая плоскость касания к  $\sigma^{-1}$  должна располагаться снаружи графика  $\sigma^{-1}$ . Все вогнутые участки кривых  $\sigma^{-1}$  должны заменяться на такие касательные плоскости, которые описывают фасетирование плоской границы на термодинамически устойчивые участки (рис. 1.4). Геометрическое условие выпуклости для такой трехмерной поверхности математически совпадает с условием фазового равновесия в трехкомпонентной системе. Поведение ориентации  $\vec{n}$  в случае фазовых переходов на внешней поверхности и границах зерен совпадает с поведением двух концентрационных переменных в трехкомпонентной системе.

Метод  $\xi$ -вектора приводит к аналогичным выводам.  $\xi$ -вектор построен на основе функции  $\sigma$  [68, 69]. Геометрическое место концов  $\xi$ -векторов образует поверхность, внутренняя огибающая которой представляет собой замкнутую выпуклую поверхность. Эта замкнутая выпуклая поверхность описывает форму зерна с фиксированным объемом, окруженного другим зерном с разориентацией  $\vec{\Theta}$  и отвечает минимальной общей свободной энергии границы зерен.  $\xi$ -диаграмма описывает ориентации границы, которые должны наблюдаться в таком бикристалле. Ориентации, которые не устойчивы по отношению к фасетированию, отсутствуют и графически отображаются ребрами и вершинами  $\xi$ -диаграммы. Ребра на  $\xi$ -диаграммах отмечают две сосуществующие ориентации. Вершины отмечают сосуществование трех и более ориентаций. Если в системе существуют две структуры границы зерен с одним и тем же  $\vec{\Theta}$ ,  $\sigma$ -диаграммы (диаграммы Вульфа) которых пересекаются, то эту систему описывают две пересекающиеся  $\xi$ -диаграммы (рис. 1.5). Внутренняя огибающая этих двух пересекающихся кривых обязательно будет содержать ребра, которые означают, что некоторые ориентации отсутствуют в равновесии. Сосуществующие фазы встречаются на ребре  $\xi$ -диаграммы. Они будут отвечать ребру той же ориентации в реальном образце в состоянии равновесия.

Вогнутые участки  $\xi$ -диаграммы за пределами внутренней огибающей метастабильны. Они должны распадаться на стабильные фасетки путем зарождения участков с новой ориентацией. Участки, которые не являются выпуклыми, неустойчивы по отношению к изменению ориентации. Вогнутые участки на рис. 1.4 будут переходить в

самопересекающиеся участки на рис. 1.5, содержащие вогнутые и выпуклые линии, разделенные спинодалями [69, 70].

Фасетирование может происходить и в том случае, если в системе есть только одна фаза и одна  $\sigma$ -кривая, если она содержит вогнутые участки. Такие вогнутые участки аналогичны кривым свободной энергии в системах, где возникает неустойчивый твердый раствор ниже критической точки. Сосуществующие фазы в области неустойчивости твердого раствора различны. Однако в критических точках обе фазы становятся одинаковыми. Эта аналогия сохраняется и для зернограничных фаз. Определим зернограничные фазы таким образом, что все равновесные ребра и вершины на  $\xi$ -диаграммах соответствуют сосуществующим фазам. Такой подход будет описывать все ситуации, когда возможно существование нескольких метастабильных структур границ с одним и тем же  $\bar{n}$ . В рамках такого определения искривленная граница без сингулярностей формы принадлежит к одной и той же фазе. Структура такой зернограничной фазы изменяется в зависимости от ориентации, но это изменение подобно изменениям структуры объемной фазы в пределах области ее существования при изменении состава. На ребрах и вершинах, где сосуществуют разные зернограничные фазы, происходит фазовый переход первого рода (за исключением конгруэнтных фазовых переходов).

## **Глава 2. Фазовые переходы «специальная граница зерен – граница зерен общего типа»**

### **2.1. Области существования специальных границ зерен**

Границы зерен принято разделять на два обширных класса: специальные (или близкие к специальным) границы и границы общего типа. Свойства специальных границ резко отличаются от свойств границ общего типа: ориентационные зависимости поверхностного натяжения, параметры диффузии по границам, миграции границ и т.д. имеют резко немонотонный характер с экстремумами на углах, соответствующих разориентациям совпадения [13, 71–75]. Достаточно давно разработаны геометрические модели, предсказывающие существование специальных границ (см. гл. 1). Первой из них была модель решеток совпадающих узлов, в рамках которой показано, что при определенных углах разориентации часть узлов взаимопроникающих решеток совпадает. РСУ характеризуется величиной  $\Sigma$  (обратной плотностью совпадающих узлов). Оказалось, что угловые координаты границ со специальными свойствами действительно совпадают со значениями углов для РСУ с низкими  $\Sigma$ . Это принято объяснять тем, что граница зерен в РСУ с низким  $\Sigma$  обладает периодическим строением и более низкой энергией по сравнению с границами общего типа. Хотя РСУ разрушается при сколь угодно малом отклонении от разориентации совпадения, свойства специальных границ отличаются от свойств границ общего типа в некотором конечном интервале углов разориентации. Это объясняется аккомодацией структуры специальных границ с помощью так называемых собственных зернограничных дислокаций [12, 76]. Векторы Бюргерса этих дислокаций задаются полной решеткой наложений [12]. Чем больше величина  $\Sigma$ , тем меньше длина такого вектора Бюргерса. В работах по машинному моделированию собственные зернограничные дислокации определяются как периодические вкрапления структурных единиц одного типа в границе, построенной из структурных единиц другого типа. Существующие геометрические модели позволяют описать структуру любой специальной границы, предсказать параметры разориентаций совпадения. Однако уже создатели этих моделей понимали, что большие значения  $\Sigma$  и малые длины векторов Бюргерса

зернограничных дислокаций, по-видимому, не имеют физического смысла. Дискуссии о границах применимости геометрических моделей структуры границ зерен велись давно, однако до появления работ [76–85] оставался целый ряд открытых вопросов [12, 86]. Так, в частности, было неясно, каково максимальное значение  $\Sigma_{max}$ , при котором специальные границы еще отличаются по свойствам от границ общего типа. Неясно было также, во всем ли интервале температур специальные границы остаются специальными, и если существует  $\Sigma_{max}$ , то как эта величина зависит от температуры. Необходимо было узнать, чем определяется ширина углового интервала, в котором граница проявляет свои специальные, свойства, а ее структура состоит из чередующихся сингулярных участков и собственных зернограничных дислокаций.

## 2.2. Анализ экспериментальных данных о специальных и неспециальных границах

На рис 2.1 и 2.2 приведены экспериментальные данные, позволяющие идентифицировать границы зерен как специальные или как границы общего типа. Результаты сгруппированы в порядке возрастания  $\Sigma$ , а для каждого значения  $\Sigma$  – в порядке убывания гомологической температуры. (Под гомологической температурой понимается отношение температуры, при которой изучались свойства границ или их структура, к температуре плавления вещества.) Использование гомологической температуры позволяет объединить в общую картину результаты изучения одних и тех же границ в различных веществах. Такое объединение в определенной мере эквивалентно изучению границ зерен в одном и том же веществе, но при различных температурах. Данных о структуре и свойствах границ в настоящее время не так много, поэтому здесь не разделены и границы зерен различных типов, т.е. наклона и кручения, хотя дислокационная структура специальных границ наклона и кручения различна: на границах наклона характер набора собственных зернограничных дислокаций: стенки и сетки, соответственно, одномерная или двумерная аккомодация отличия угла разориентации от специального.

Прежде всего, кратко охарактеризуем методы исследования свойств и структуры границ зерен. Объясним, почему в каждом отдельном случае границы зерен причислены к специальным или к неспециальным (границам общего типа). Вначале обсудим косвенные методы, когда определяются какие-либо свойства границы. **(1)** Метод припекания металлических шариков. Идея этого метода была предложена в работе [22], а впервые реализована в работах [86–88], в которых было изучено распределение по разориентациям границ зерен, возникающих между микроскопическими монокристаллическими шариками и монокристаллической подложкой, к которой они припекаются при температуре, близкой к температуре плавления. Если на ориентационной зависимости  $\sigma$  для границ есть сингулярные точки, то случайно рассыпанные по подложке шарики могут поворачиваться при отжиге в положение с минимальным поверхностным натяжением, отвечающее этим сингулярным точкам. Поворот происходит под воздействием градиента поверхностного натяжения границы зерен между шариком и подложкой  $d\sigma/d\theta$ , который возрастает при приближении к сингулярной точке. Таким образом, углы, на которых наблюдались резкие отличия количества шариков от среднего значения, отвечают специальным границам с низким поверхностным натяжением, т.е. специальным границам. Если при углах, соответствующих данному значению  $\Sigma$ , не отмечается пиков в распределении шариков, это значит, что границы с данным  $\Sigma$  не отличаются по поверхностному натяжению от границ общего типа и не являются специальными.

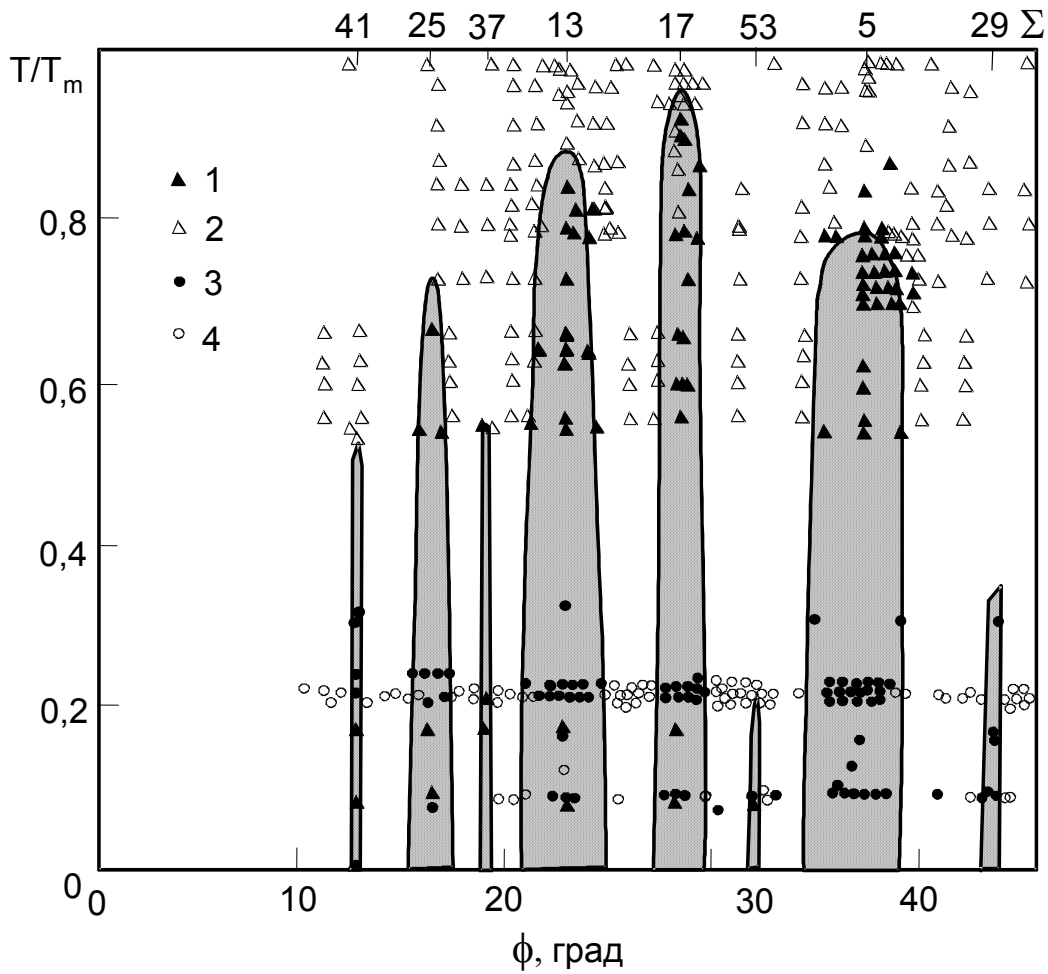


Рис. 2.1. Диаграмма существования специальных и неспециальных границ зерен  $\langle 100 \rangle$ . 1 – границы со специальными свойствами; 2 – границы с неспециальными свойствами; 3 – границы со специальной структурой; 4 – границы с неспециальной структурой.

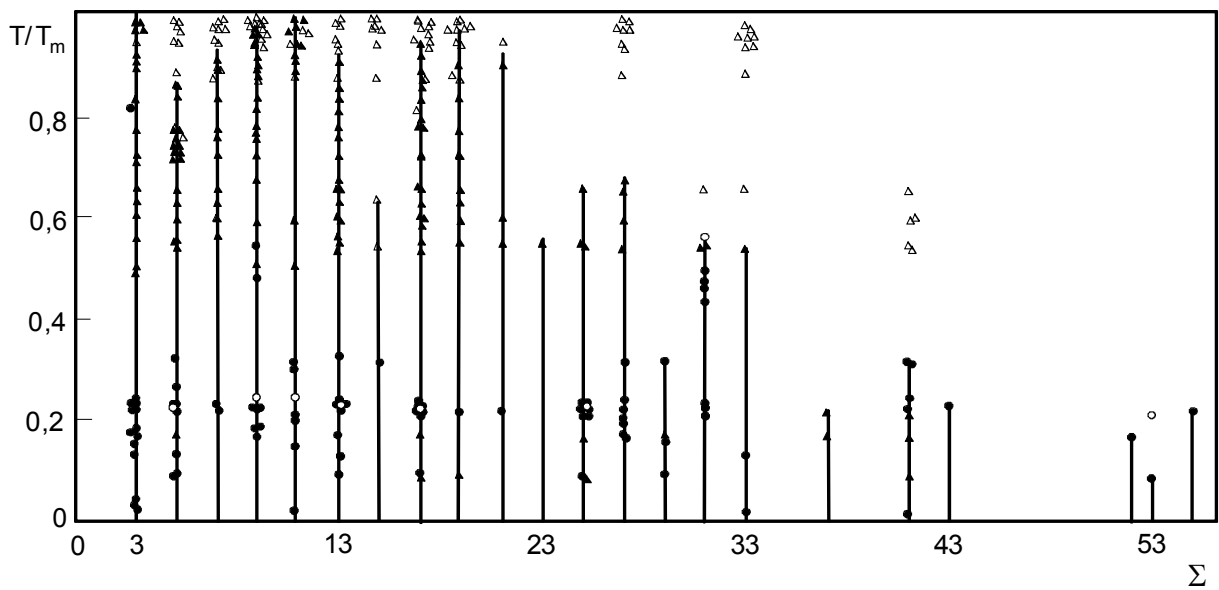


Рис. 2.2. Зависимость температуры существования специальных и неспециальных границ зерен от обратной плотности совпадающих узлов  $\Sigma$ . Обозначения, как на рис. 2.1.

Данные, полученные указанным методом, приведены на рис. 2.1 и 2.2 в интервале температур от  $0,9 T_{nl}$  до  $T_{nl}$ . Отметим, что из совокупности данных, приведенных на рис. 2.1 и 2.2, видно, что при более низких гомологических температурах наблюдается все больше границ со специальными свойствами. Этот факт проявляется в работах [87, 88]: с уменьшением температуры растет количество пиков на распределении числа шариков по разориентации. Возрастание количества пиков наблюдается и при увеличении давления [88]. Эти результаты интерпретируются авторами как проявления фазовых переходов на границах [12, 89].

К следующей группе отнесем методы (2) – (6), в которых данные о специальных границах зерен получены из ориентационных зависимостей термодинамических свойств границ зерен. Измерения свойств (поверхностного натяжения (2), коэффициента диффузии (3), подвижности (4), микротвердости (5) и параметров межкристаллитной коррозии (6)) проводили на бикристаллических образцах с одиночными границами зерен, кристаллографические параметры которых были известны (обычно с точностью  $\pm 0,5^\circ$ ). Такие ориентационные зависимости имеют немонотонный характер с минимумами или максимумами, которые соответствуют специальным границам. Точки, полученные в этих экспериментах, заполняют интервал гомологических температур от  $0,5$  до  $0,9 T_{nl}$ . Среди работ такого типа следует особо отметить исследование [90], где изучали коэффициенты пограничной диффузии никеля в меди по границам наклона с углами разориентации, близкими к разориентациям совпадения для  $\Sigma = 5$  в интервале  $\Delta\theta < 2$  град. По мнению авторов работы [90], скачки на температурных и угловых зависимостях коэффициента диффузии связаны с гипотетическим фазовым переходом "специальная граница - граница общего типа".

В группе работ, обозначенной символом (7) изучено распределение зерен по разориентациям после рекристаллизационных отжигов. Эта методика близка к методу Шьюмона-Глейтера, но она является "еще более косвенной" поскольку в методе Шьюмона-Глейтера распределение по углам определяется свойствами индивидуальных границ между шариками и подложкой, а при рекристаллизации распределение по углам устанавливается в ходе эволюции большой системы связанных между собой и поэтому сильно взаимодействующих границ зерен. Углы разориентации границ определяют с помощью рентгеновских методов или электронной микроскопии. Эти данные иногда дополняются изучением фасетирования границ, так как на фасетки разбиваются только специальные границы

К прямым методам исследования специальных границ относят изучение структуры границ зерен с помощью электронной микроскопии и электронографии (при комнатной температуре (8) и с нагревом *in situ* (9)) рентгеновской дифракции (10) и полевой ионной микроскопии (11). Специальными считают в этих случаях границы, на которых наблюдается сетка зернограницных дислокаций, аккомодирующих, в соответствии с моделью Брендона [91, 92], отклонение угла разориентации границ зерен от специального.

С помощью прямых методов угловой интервал существования специальных границ определяется наиболее точно (до  $\pm 0,01^\circ$ ). К специальным относят не только те границы, на которых наблюдается равновесная сетка зернограницных дислокаций с векторами Бюргерса, соответствующими решетке ПРН [12, 86], но и те границы зерен, в которых наблюдались локализованные зернограницные дислокации, образовавшиеся в результате например, расщепления поглощенных границей решеточных дислокаций (т. н. внесенные зернограницные дислокации). Особо следует отметить среди работ этой группы очень подробные исследования границ кручения (100) в золоте и оксиде магния, выполненные в работах [93–95], а также работу [96] по изучению зернограницных дислокаций в нержавеющей стали при различных температурах. В работе [96] на границе  $\Sigma = 31$  при



переходе от температуры 625°C к температуре 725°C наблюдалось размытие электронно-микроскопических изображений зернограничных дислокаций, что можно интерпретировать как переход от специальной границы зерен к границе зерен общего типа.

На рис. 2.1 изображены данные для границ зерен  $\langle 100 \rangle$  кручения и наклона. По оси ординат отложена гомологическая температура, а по оси абсцисс – угол разориентации, который меняется от 0 до 45°. На диаграмме есть точки четырех типов:

- 2, 4 – значения углов разориентации и температур, при которых границы зерен проявляли специальные свойства;
- 1, 3 – границы, проявляющие себя как границы общего типа;
- 3, 4 – результаты прямых экспериментов;
- 1, 2 – результаты косвенных экспериментов;

На основании экспериментальных данных, как прямых, так и косвенных, на рис. 2.1 приведены линии, отделяющие области существования специальных границ с различными  $\Sigma$  от единой области существования границ общего типа. Оказывается, что лишь границы с низкими  $\Sigma$  проявляют себя как специальные вплоть до температуры плавления. Границы с более высокой  $\Sigma$  остаются специальными лишь до некоторой конечной температуры. Отметим, что угловой интервал существования специальных границ уменьшается с ростом  $\Sigma$ .

На рис. 2.2 приведены данные об интервалах существования всех специальных границ. В отличие от рис. 2.1, по оси абсцисс отложен не угол разориентации, а величина  $\Sigma$ . Угловой интервал существования специальных границ не показан. Зависимость, показанная на рис. 2.2, позволяет оценить температуру, при которой происходит потеря специальных свойств границами с данным  $\Sigma$ .

Проанализируем теперь эти экспериментальные данные, привлекая аналогию между границами зерен и другим двумерным дефектом твердого тела – внешней поверхностью.

### 2.3. Аналогия между границами зерен и адсорбированными слоями на поверхности

В работе [97] предложено рассматривать границы зерен на основе концепции соизмеримости. В ней проводится аналогия между структурами совпадения и соизмеримыми структурами, между вторичными зернограничными дислокациями и доменными стенками в слабо несоизмеримых структурах.

Закономерности, определяющие условия существования соизмеримых и несоизмеримых фаз на поверхности, получены в теоретических работах Покровского-Талапова [98–100]. В них рассматривается монослой адсорбированных атомов, который находится под воздействием периодического потенциала монокристаллической подложки. Минимизируя энергию взаимодействия атомов с подложкой, авторы работы [97] получили решения двух типов: в одном случае решетка адсорбата соизмерима с подложкой вдоль оси  $x$ , в другом – положения не всех атомов адсорбата соответствуют энергетическим минимумам подложки, т.е. решетки монослоя и подложки несоизмеримы. Соизмеримые фазы возникают в окрестностях всех точек, где отношение  $b/q$  периодов решетки в подложке и слое адатомов рационально:

$$b/q = M/N_c + \delta$$

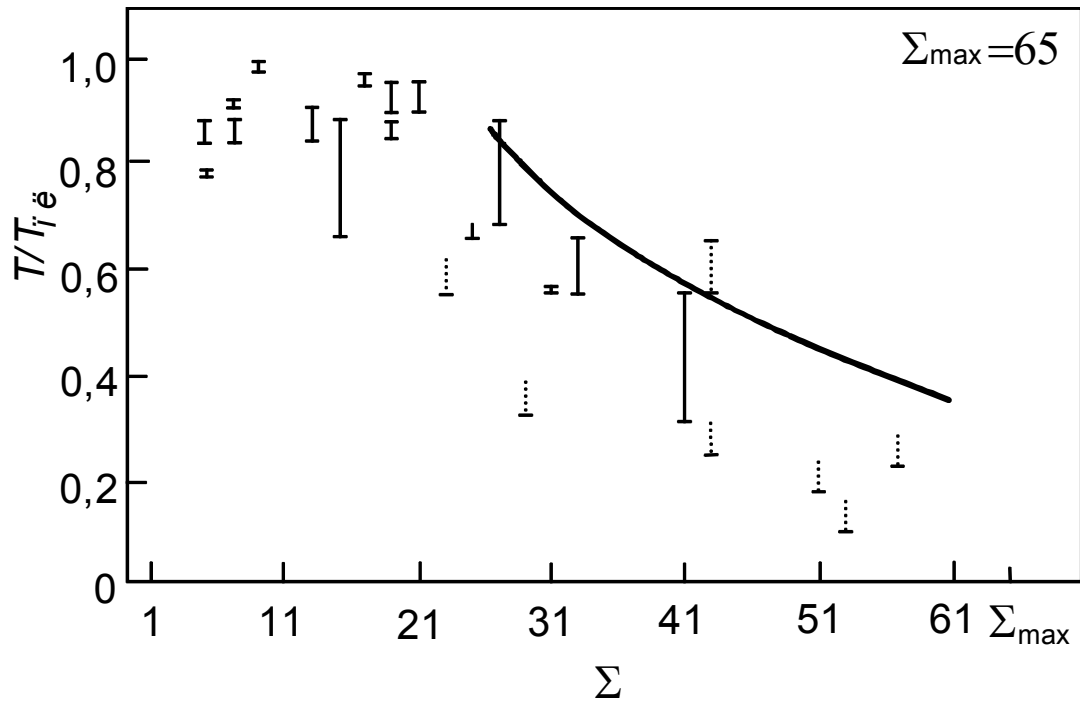


Рис. 2.3. Зависимость температуры перехода специальных границ в неспециальные от обратной плотности совпадающих узлов  $\Sigma$ . Вертикальными отрезками обозначены экспериментальные данные, жирной линией зависимость  $T/T_{nl}$  от  $\Sigma$  [101].

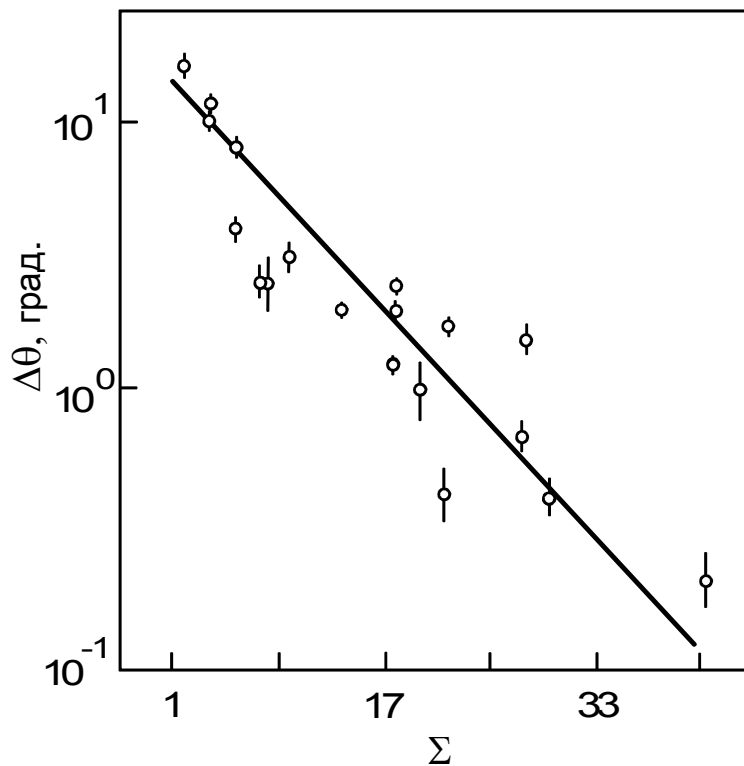


Рис. 2.4. Зависимость ширины углового интервала, в котором существуют специальные границы, от обратной плотности совпадающих узлов  $\Sigma$ .

Величина  $N_c$  называется порядком соизмеримости. Величина  $\delta$  экспоненциально уменьшается с ростом порядка соизмеримости  $N$ . Кроме этого, авторы работы [99] показали, что при определенной температуре  $T_I$ , дальний порядок в соизмеримой фазе исчезает и при  $T > T_I$  она превращается в несоизмеримую. Соизмеримые фазы более высоких порядков исчезают при температуре  $TN_c = T_I/N_c$ .

Рассмотрим аналогию между поверхностными фазами и границами зерен. В случае границ зерен сверхструктура на границе тоже возникает при рациональных отношениях периодов решеток двух зерен при их взаимном развороте. Аналогом концентрации адсорбированных атомов будет в этом случае угол разориентации  $\theta$ , а аналогом порядка соизмеримости величина  $\Sigma$ . "Соизмеримые фазы" (специальные границы) тоже существуют в некотором интервале углов  $\Delta\theta$  вблизи разориентации совпадения  $\theta_\Sigma$ . В интервале  $\theta_\Sigma + \Delta\theta$  структура специальных границ состоит из чередующихся сингулярных участков и зернограницных дислокаций, которые аккомодируют несоответствие  $\Delta\theta$ . При  $\Delta\theta_0$  расстояние между зернограницными дислокациями стремится к бесконечности и при достаточно малых  $\Delta\theta$  такие дислокации не наблюдаются (например, в работе [102] при  $\Delta\theta = 0,005^\circ$  для  $\Sigma = 9$  и  $\Delta\theta = 0,02^\circ$  для  $\Sigma = 11$  собственные зернограницные дислокации не наблюдались, а уже при  $\Delta\theta = 0,1^\circ$  для  $\Sigma = 9$  [103, 104] и  $\Delta\theta = 0,2^\circ$  для  $\Sigma = 11$  [105, 106] они были видны на электронно-микроскопических снимках). С ростом  $\Delta\theta$  энергия системы собственных зернограницных дислокаций растет и при определенных значениях  $\Delta\theta$  становится более выгодной "несоизмеримая фаза" – неспециальная граница зерен общего типа со структурой, описываемой с помощью 0-решетки [107].

На основе этой аналогии можно применить выводы теории Покровского-Талапова [98–100] для границ зерен. Результаты, приведенные на рис. 2.2, позволяют это сделать. На рис. 2.3 приведена зависимость температуры, при которой происходит переход от специальной границы к неспециальной, от величины  $\Sigma$ . Верхние границы изображенных температурных интервалов соответствуют минимальным значениям температуры, при которых не наблюдалось специальных свойств у данных границ, а нижние границы отвечают максимальным температурам, при которых данные границы еще ведут себя как специальные. Из-за недостатка экспериментальных данных для ряда значений отсутствуют верхние границы температурных интервалов. В целом рис. 2.3 позволяет считать, что температура перехода от специальной границы к неспециальной действительно падает с ростом  $\Sigma$  – параметра соизмеримости для границ, а при данной температуре специальные свойства проявляются лишь у границ с величиной  $\Sigma$ , меньшей некоторой  $\Sigma_{max}$ .

На рис. 2.4 приведена зависимость логарифма углового интервала существования специальных границ  $\Delta\theta$  от величины  $\Sigma$ . Точки при изменении  $\Delta\theta$  на два порядка величины хорошо ложатся на прямую линию. Следовательно, угловой интервал существования специальных границ действительно экспоненциально уменьшается с ростом параметра соизмеримости  $\Sigma$ .

Таким образом, предсказания теории [99] хорошо согласуются с экспериментальными данными. Сформулируем основные выводы, которые следуют из проведенного анализа экспериментальных данных по изучению структуры и свойств границ зерен и из аналогии между границами зерен и адсорбированными слоями на поверхности:

1. Специальные границы проявляют свои специальные свойства в определенном интервале углов разориентации  $\theta$  и температур.
2. Температура перехода специальных границ в границы общего типа уменьшается с

ростом величины  $\Sigma$ , которая играет роль параметра соизмеримости для границ зерен. При данной температуре, таким образом, специальные свойства проявляют лишь границы с величиной  $\Sigma$ , меньшей некоторой  $\Sigma_{max}$ . С уменьшением температуры (точнее, отношения температуры к температуре плавления) все больше границ проявляют специальные свойства. При одной и той же температуре в материалах с более высокой  $T_{пл}$  специальными свойствами будут обладать границы с более высокими  $\Sigma$ .

3. Угловой интервал существования специальных границ при низких температурах экспоненциально уменьшается с ростом  $\Sigma$ .

#### 2.4. Диаграммы существования специальных и неспециальных границ и фазовые переходы на границах

Описание границ зерен с помощью моделей, подобных моделям работ [98–100], позволяет указать области температур и параметров разориентации, где следует искать фазовые переходы на границах и, по-видимому, связанные с ними критические явления. Результаты настоящей работы позволяют объяснить с единых позиций ряд интересных фактов.

Среди них в первую очередь следует упомянуть результаты работы [88], в которых наблюдалось увеличение количества специальных границ с уменьшением температуры и ростом давления. Это означает, что при высоких давлениях вид фазовых диаграмм, подобных приведенной на рис. 2.1, существенно изменяется. Однако работ по изучению свойств границ под давлением очень мало. Кроме работы [88] можно назвать только исследования миграции границ в олове [108] и диффузии по межфазным границам олово/германий [109].

В работе [110] зернограницные дислокации наблюдались на специальных границах (100) в оксиде магния вплоть до  $\Sigma = 53$ , а на границах (100) в золоте – только до  $\Sigma = 25$ . Этот факт можно объяснить тем, что  $T/T_{пл}$  для оксиде магния составляет 0,095, а для золота – 0,219. В интервале от 0,095  $T_{пл}$  до 0,219  $T_{пл}$  специальные границы с  $\Sigma = 29$ ,  $\Sigma = 41$ ,  $\Sigma = 53$  (и, возможно,  $\Sigma = 25$ ) переходят в неспециальные (см. рис. 2.3). В работе [86] упоминается резкое исчезновение дислокаций несоответствия на некогерентной межфазной границе  $\alpha$ - и  $\beta$ -латуни. Дислокации исчезают при небольшом изменении угла разориентации, хотя они еще должны легко разрешаться в электронном микроскопе. Аналогичное явление наблюдалось, по свидетельству автора работы [86], и на границах зерен в золоте. Исчезновение дислокаций в этих случаях можно объяснить переходом через критический угол  $\Delta\theta$ , отделяющий область существования данной специальной границы от границы общего типа. Такое превращение, которое проявляется в исчезновении изображений структурных зернограницных дислокаций, наблюдалось и на границах зерен  $\langle 110 \rangle$  в нержавеющей стали [96]. Отличие от работы [86] состоит в том, что здесь наблюдался переход не через критический угол, а через критическую температуру  $T_c$ , выше которой специальная граница с  $\Sigma = 31$  превращается в неспециальную. Первой работой, где был осуществлен целенаправленный поиск фазовых переходов "специальная граница – граница общего типа", является исследование на границах наклона с  $\Sigma = 5$  в меди [91]. Отметим, что в работе [111] по изучению поверхностного натяжения в таких же границах  $\Sigma = 5$  в меди наблюдается особенность ориентационной зависимости поверхностного натяжения в очень узкой окрестности разориентации совпадения  $\Sigma = 5$  при  $\Delta\theta < 0,2^\circ$ . По мнению авторов работы [111], это

связано с еще одним (гипотетическим) переходом, вызванным диссоциацией зернограницных дислокаций. На этом же семействе границ была позже изучена изотопная диффузия золота и меди [112]. Результаты этой работы тоже свидетельствуют о сложном поведении границ зерен возле разориентации совпадения  $\Sigma = 5$ . Косвенным подтверждением такого перехода могут служить и результаты авторов [102], не наблюдавших зернограницных дислокаций на границах, отклоняющихся от разориентации совпадения  $\Sigma = 9$  на  $\Delta\theta = 0,005^\circ$  и от разориентации совпадения  $\Sigma = 11$  на  $\Delta\theta = 0,02^\circ$ .

Структурные переходы на границах наблюдались и при компьютерном моделировании их строения [113–115]. Еще большее разнообразие фазовых переходов возможно на межфазных границах раздела, образованных, в отличие от границ зерен различными веществами. Межфазные границы могут различаться типом связи, даже геометрические модели для их описания отличаются значительной сложностью [116].

## 2.5. Фазовая диаграмма существования специальных границ зерен $\Sigma 17$ в олове

Известно [13], что как термодинамические, так и кинетические свойства специальных границ резко отличаются от свойств границ общего типа. Поэтому представляется интересным изучение свойств границ не только вблизи специальной разориентации, но и в окрестности линий фазовой диаграммы "специальная граница – граница зерен общего типа". На рис. 2.5 на фазовую диаграмму, полученную с помощью измерения энергии границ  $\sigma$  в олове вблизи разориентации совпадения  $\Sigma 17$ , нанесены температуры скачкообразного изменения подвижности границ. Видно хорошее совпадение кривых. Изложенные результаты свидетельствуют, по нашему мнению, о фазовом переходе специальных границ  $\Sigma 17$  в границы зерен общего типа. Скачкообразное изменение свойств в точке перехода, отсутствие критических явлений позволяют думать, что это – фазовый переход I рода. Какие же перестройки структуры границы происходят при этом переходе?

В настоящее время экспериментально показано, что границы зерен обладают определенной упорядоченной структурой. При малых углах разориентации  $\theta$  границы зерен состоят из стенки или сетки решеточных дислокаций. Расстояние между этими дислокациями  $d_l$  определяется периодом 0–решетки [12]:  $d_l = b_l/2 \sin (\theta/2)$ , где  $b_l$  – модуль вектора Бюргерса решеточных дислокаций. При малых  $\theta$  эти дислокации хорошо видны на электронно–микроскопических снимках, а так как дислокации образуют упорядоченную двумерную структуру, то при дифракции на них рентгеновских лучей или электронов образуется характерный набор рефлексов [94, 117–119]. При увеличении угла разориентации  $\theta$  изображения дислокаций на электронно–микроскопических снимках сливаются, в то время как дифракционные картины качественно не изменяются и по–прежнему хорошо описываются периодом 0–решетки (см. рис. 2.6, на котором приведены результаты из [117, 118], а также работу по изучению границ кручения в оксиде магния [95]). Такие зернограницные дислокации принято называть первичными, а границы зерен, содержащие только первичные зернограницные дислокации (ПЗГД), мы будем называть границами общего типа. Поскольку дифракционные картины от границ общего типа принципиально не изменяются во всем интервале углов разориентации, то их можно отнести к одной и той же зернограницной фазе  $\Sigma 1$ , где  $\Sigma$  – обратная плотность совпадающих узлов. При  $\theta = 0$  совпадают все узлы двух решеток, поэтому  $\Sigma = 1$ .

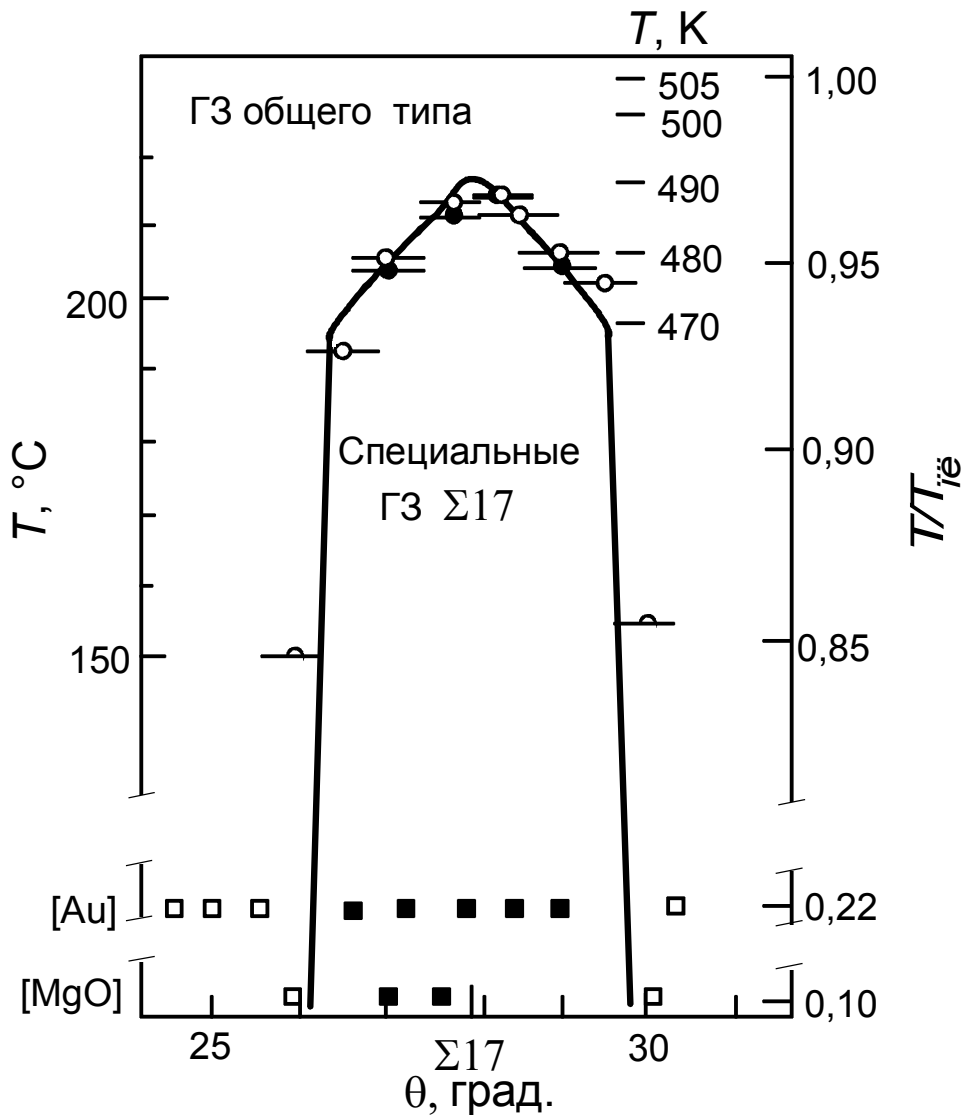


Рис. 2.5. Линия фазового равновесия специальных границ  $\Sigma 17$  и границ общего типа в олове, построенная по температурам  $T_c$ , при которых наблюдаются максимумы на температурных зависимостях энергии (светлые точки) и скачки подвижности (темные точки). В нижней части рисунка приведены данные по изучению структуры границ кручения  $\langle 100 \rangle$  в золоте при  $T/T_{пл} = 0,2$  [118] и оксиде магния при  $T/T_{пл} = 0,1$  [95]. Темные точки соответствуют границам, на которых видны вторичные ЗГД, светлые – границам, на которых наблюдается только дифракция на первичных ЗГД.

При некоторых значениях угла  $\theta = \theta_{\Sigma}$  узлы 0-решетки совпадают с узлами решеток двух кристаллов, образующих границу зерен. В этом случае образуется решетка совпадающих узлов с  $\Sigma > 1$ . Границы с углами разориентации  $\theta_{\Sigma}$  обладают более низкой энергией по сравнению с границами общего типа [120], а их свойства резко отличаются от свойств границ общего типа [121]. Такие границы, как уже говорилось, называют специальными. Хотя геометрическое совпадение узлов двух решеток нарушается при сколь угодно малом отклонении от  $\theta_{\Sigma}$ , но структура специальных границ настолько энергетически выгодна,

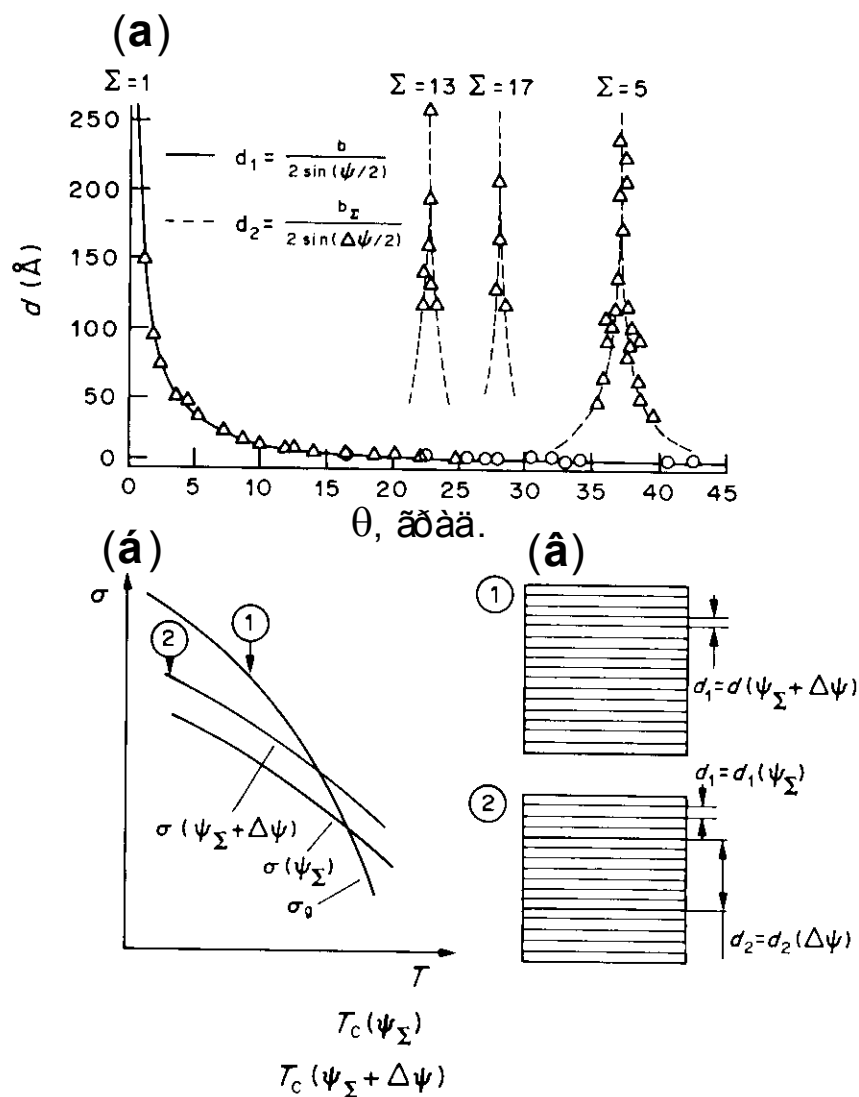


Рис. 2.6. (а) Зависимости расстояния  $d_1$  между первичными ЗГД (сплошная линия) и расстояния  $d_2$  между вторичными ЗГД (пунктирные линии) от угла разориентации границ зерен  $\theta$  по данным [118]. (б) Схема температурных зависимостей энергии специальных границ и границ общего типа. Показано, как изменяется температура перехода при введении вторичных ЗГД, аккомодирующих отклонение  $\Delta\theta$  от разориентации совпадения  $\theta_\Sigma$ . (в) Возможные структуры границы зерен с углом разориентации  $\theta = \theta_\Sigma + \Delta\theta$ .

что их специальные свойства сохраняются в конечном интервале углов  $2\Delta\theta$ . В этом интервале углов структура специальных границ состоит из участков границ со структурой  $\theta = \theta_\Sigma$ , которые разделены так называемыми вторичными зернограницными дислокациями. Эти дислокации аккомодируют отклонение  $\Delta\theta$ , а их векторы Бюргерса определяются полной решеткой наложений и равны [12]:

$$b_\Sigma = \frac{b_l}{\sqrt{\Sigma}}$$

Расстояние между этими дислокациями определяется по формуле, в которой вместо  $b_l$  фигурирует  $b_\Sigma$ , а вместо  $\theta$  стоит  $\Delta\theta$ .

Таким образом, структура специальных границ принципиально отличается от структуры границ общего типа. Это позволяет нам говорить о существовании для каждого  $\Sigma$  своей зернограницной фазы, например  $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 13$ ,  $\Sigma 17$  и т.д. Из сказанного следует, что при некотором значении угла разориентации, близком к разориентации совпадения  $\theta = \theta_\Sigma + \Delta\theta$  могут реализоваться в принципе две различные структуры границы: из одних первичных дислокаций с периодом  $d_1 = d_l (\theta_\Sigma + \Delta\theta)$  или из участков с периодичностью первичных дислокаций периодом  $d_1 = d_l (\Delta\theta)$ , разделенных вторичными ЗГД с периодом  $d_2 = d_2 (\Delta\theta)$ .

При увеличении  $\Delta\theta$  энергия стенки вторичных ЗГД возрастает, и при определенном  $\Delta\theta$  происходит смена типов структуры границы. Переход "специальная граница – граница общего типа" должен происходить и при изменении температуры, так как свободная энергия менее упорядоченных границ общего типа понижается с температурой быстрее, чем свободная энергия специальных границ (см. схему на рис. 2.6). Из этой схемы следует, что при увеличении  $\Delta\theta$ , когда возрастает энергия стенки вторичных ЗГД, температура фазового перехода  $T_c$  понижается. Определим закон ее изменения.

В точке зернограницного фазового перехода сосуществуют три фазы: две зернограницные и одна объемная, химические потенциалы которых равны:

$$\mu_1^s(\sigma, T, \theta) = \mu_2^s(\sigma, T, \theta) = \mu_v(P, T),$$

и (при  $P = \text{const}$ )

$$\begin{aligned} -\bar{A}_1 d\sigma - S_1^s dT + \left( \frac{\partial \mu_1^s}{\partial \theta} \right)_{\sigma, T} d\theta = \\ = -\bar{A}_2 d\sigma - S_2^s dT + \left( \frac{\partial \mu_2^s}{\partial \theta} \right)_{\sigma, T} d\theta = -S_v dT. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Откуда

$$\left( \frac{dT}{d\theta} \right)_e = \frac{\bar{A}_1 (\partial \mu_2^s / \partial \theta) - \bar{A}_2 (\partial \mu_1^s / \partial \theta)}{\bar{A}_1 (S_2^s - S_v) - \bar{A}_2 (S_1^s - S_v)} =$$



$$= \frac{\bar{A}_1 \bar{A}_2 \{(\partial\sigma/\partial\theta)_1 - (\partial\sigma/\partial\theta)_2\}}{S_2^s \bar{A}_1 - S_1^s \bar{A}_2 - S_v (\bar{A}_1 - \bar{A}_2)},$$

где

$$\frac{\partial\mu_e^s}{\partial\sigma} = -\bar{A}_e,$$

а индекс "e" означает, что изменение величины рассматривается вдоль кривой равновесия зернограничных фаз. При  $\bar{A}_1 \cong \bar{A}_2 = \bar{A}$

$$\left(\frac{dT}{d\theta}\right)_e = \frac{\bar{A}}{\Delta S^s} \left\{ \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\right)_1 - \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\right)_2 \right\}. \quad (2.2)$$

Выражение (2.2) определяет изменение равновесной температуры фазового перехода с углом разориентации, причем в правой части стоит разность частных производных энергии исходной и конечной зернограничных фаз (специальной границы и границы общего типа). Величину энергии границы общего типа  $\sigma(\theta)$  можно считать постоянной, и тогда температура фазового перехода будет определяться лишь ориентационной зависимостью поверхностного натяжения специальной границы.

При изменении угла разориентации специальной границы на ней появляется стенка вторичных ЗГД с периодом  $d_2$ . Энергия границ возрастает при этом на  $\Delta\sigma$  [12]:

$$\Delta\sigma = \left( \frac{Gb_\Sigma}{4\pi(1-\nu)} \right) \sin \Delta\theta \left( 1 + \ln \frac{b_\Sigma}{2\pi r_0} - \ln \Delta\theta \right).$$

Здесь  $r_0$  – радиус обрезания, а  $G$  и  $\nu$  упругие модули. Тогда

$$\Delta T = \frac{\bar{A}}{\Delta S^s} \left[ \frac{Gb_\Sigma \sin \Delta\theta}{4\pi(1-\nu)} \left( 1 + \ln \frac{b_\Sigma}{2\pi r_0} - \ln \Delta\theta \right) \right]. \quad (2.3)$$

На рис. 2.7 приведена зависимость температуры перехода  $T_c$  от угла разориентации, построенная в координатах  $|\Delta T/\sin \Delta\theta|/|\ln \Delta\theta|$ . Эта прямая позволяет определить размер ядра вторичных зернограничных дислокаций по отсекаемому на оси абсцисс отрезку. Получается, что  $r_0$  примерно вдвое превышает их вектор Бюргерса. Это согласуется с представлениями о большой ширине ядер зернограничных дислокаций [27]. Угол, при котором происходит слияние ядер зернограничных дислокаций, оказывается равным примерно  $6^\circ$ , что по порядку величины представляется разумным. Наконец, наклон прямых дает возможность оценить чисто термодинамическую величину. Значение,

полученное нами в экспериментах для перехода "специальная граница – граница общего типа"

$$\Delta S^s / \bar{A} = 4 \cdot 10^4 \text{ Дж}/(\text{м}^2\text{К}),$$

согласуется с оценками для типичного фазового перехода в конденсированных фазах [122].

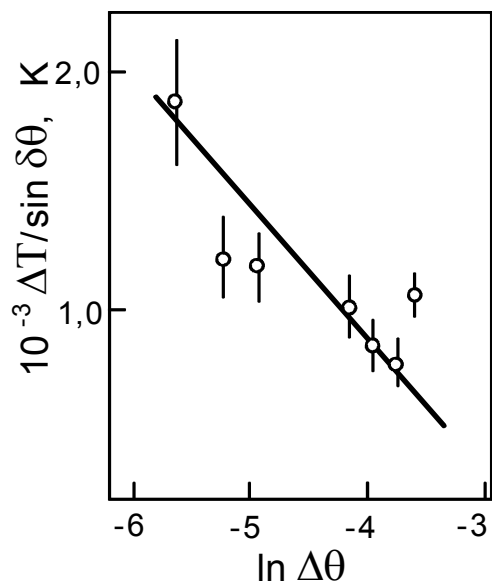


Рис. 2.7. Соответствие формы линии равновесия между специальной границей и границей общего типа (экспериментальные точки по данным рис. 2.5) дислокационной модели для температуры такого фазового перехода  $T_c$ .  $\theta$  – угол разориентации,  $\Delta T = 220^\circ\text{C} - T_c$ .

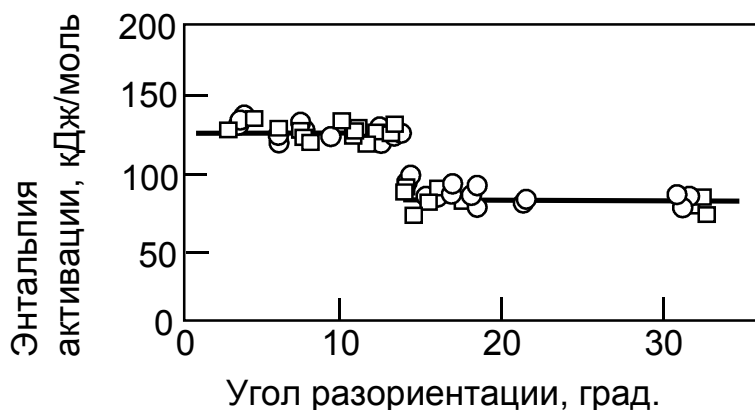


Рис. 2.8. Зависимость энthalпии активации миграции плоских границ наклона  $\langle 112 \rangle$  (кружки) и  $\langle 111 \rangle$  (квадраты) в алюминии от угла разориентации [123, 124]. Миграция происходила под воздействием сдвиговых напряжений.

## 2.6. Фазовый переход "малоугловая граница зерен – высокоугловая граница зерен"

Еще в работе Брендона [92] отмечалось, что в интервале углов разориентации  $13\text{--}15^\circ$  малоугловые границы зерен превращаются в высокоугловые. При меньших углах разориентации малоугловую границу зерен можно представить себе состоящей из сетки или стенки решеточных дислокаций. По мере увеличения угла разориентаций эти дислокации сближаются, а при углах разориентации выше  $13\text{--}15^\circ$  ядра решеточных дислокаций сливаются, и их больше нельзя рассматривать как индивидуальные эффекты. Не исключено, что на самом деле в этом интервале углов разориентации существуют две конкурирующие структуры для границы зерен, а переход от одной структуры к другой может иметь черты зернограницного фазового перехода.

Недавно была разработан метод активации плоских границ зерен и исследования их миграции [123–125]. Была изучена миграция плоских симметричных и асимметричных границ наклона  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$  в бикристалла алюминия с содержанием примеси от 1 до  $7,7 \cdot 10^{-4}$  ат. % под воздействием внешних сдвиговых напряжений. В этих работах было показано, что как малоугловые, так и высокоугловые границы зерен могут двигаться под

воздействием таких сдвиговых напряжений. Интересно отметить, что кинетика миграции границ зерен под воздействием сдвиговых напряжений существенно отличается от кинетики миграции границ, движущихся под воздействием капиллярной движущей силы [123–125]. Энтальпия активации миграции границ зерен, полученная в экспериментах под воздействием сдвиговых напряжений, не зависит от угла разориентации, если не считать скачка при переходе от малоугловых к высокоугловым границам (рис. 2.8). Известно, что проводить эксперименты по миграции границ зерен под воздействием капиллярной движущей силы очень трудно при малых углах разориентации. Прежде всего это происходит из-за понижения движущей силы – энергии границ – при понижении угла разориентации. Не исключено поэтому, что новая экспериментальная методика – изучение миграции границ под воздействием сдвиговых напряжений действительно более адекватна для исследования такого фазового перехода от малоугловых к высокоугловым границам. Во всяком случае, хорошо известно, что при уменьшении угла разориентаций расстояние между дислокациями в малоугловой границе увеличивается, а поле напряжений индивидуальных дислокаций в стенке или сетке локализованы на расстоянии, порядка расстояний между дислокациями. Поэтому ширина напряженной области, связанной с наличием индивидуальных дислокаций понижается с ростом угла разориентации, а при переходе от малоугловых к высокоугловым границам толщина напряженной области падает до размеров порядка толщины высокоугловой границы, то есть около 0,5 нм [25]. На рис. 2.8 хорошо видно, как энтальпия активации миграции границ скачком падает в интервале углов 13-14°. При этом абсолютные значения энтальпии активации миграции границ под воздействием сдвиговых напряжений близки к энтальпии активации объемной самодиффузии в алюминии (малоугловые границы) и зернограничной самодиффузии (высокоугловые границы) [123, 124]. Интересно отметить, что скачкообразный переход от малоугловых к высокоугловым границам происходит примерно при одном и том же значении угла разориентации, независимо от оси разориентации границ, плоскости границы и содержания примеси.

Другое экспериментальное свидетельство фазового перехода от малоугловых к высокоугловым границам содержится в старых работах Волда и Гликсмана [126, 127]. Авторами [126, 127] были выращены бикристаллы  $\langle 011 \rangle$  висмута с границами наклона в интервале углов разориентации от 0,5 до 27°. Такие бикристаллы нагревали до температуры, очень близкой к температуре плавления висмута, так что часть бикристалла плавилась и можно было измерить контактный угол в месте выхода границы зерен в твердом висмуте на границу раздела твердой фазы и расплава. В интервале углов разориентации от 0,5° до 15° контактный угол плавно понижается, что соответствует повышению энергии границ. Форма этой кривой на ее начальном участке неплохо описывается известной формулой Рида-Шокли для энергии малоугловой стенки решеточных дислокаций. Однако при значений угла разориентации 15° контактный угол скачком падает до нуля и остается равным нулю при изменении угла разориентации границ до 27°. Долгое время это явление рассматривалось и обсуждалось как одно из проявлений плавления границ зерен в однокомпонентной системе. Однако, такое плавление запрещено термодинамикой. В настоящее время, когда накоплен большой экспериментальный материал по изучению фазового перехода смачивания границ зерен в самых разных системах, можно по новому взглянуть на данные Волда и Гликсмана [126, 127]. По всей видимости переход от не полностью смоченных границ зерен к полностью смоченным в работе Волда и Гликсмана связан с тем, что в изученном ими материале присутствовали примеси. Фазовый переход смачивания происходит на разных границах зерен с разной энергией при различных температурах. Чем выше энергия границы зерен, тем ниже температура фазового перехода смачивания. По всей видимости именно с таким явлением мы имеем дело в экспериментах Волда и Гликсмана [126, 127]. При увеличении

разориентации границ, их энергия возрастает и при ориентации  $15^\circ$  начинает выполняться условие смачивания расплавом границы зерен. Резкое изменение контактного угла при  $15^\circ$  может свидетельствовать о фазовом переходе от малоугловых к высокоугловым границам зерен. Естественно, возникает вопрос почему при  $15^\circ$  контактный угол, а значит и энергия границ зерен, меняется скачком [126, 127]. Дело в том, что даже при фазовом переходе первого рода разрыв (скачок) испытывает первая производная энергии границ, при том, что значение энергии для обеих зернограницных фаз одинаково в точке перехода. Однако, наблюдаемое явление может быть связано с особенностями проведенных экспериментов. В любом случае результаты работ [123–125] и [126, 127] дают достаточное основание для того, чтобы заняться планомерным изучением и поиском фазовых переходов от малоугловых к высокоугловым границам.

В этом же разделе уместно будет обсудить, эксперименты, свидетельствующие о том, что дислокационная структура малоугловых границ зерен может сильно изменяться при изменении состава образцов. В работах Зикафуса и Засса [128–130] изучалось влияние добавок золота и сурьмы на структуру малоугловых границ зерен в железе. В работе использовался метод, разработанный Шобером и Баллуффи [92] для получения тонкопленочных образцов с границами кручения. Для этого монокристаллические подложки каменной соли с разориентациями (001) вначале покрывались тонкой пленкой NaF. Слой NaF наносился с помощью вакуумного испарения. Затем на эпитоксильном слое NaF выращивался эпитаксиальный слой железа. Для получения сплавов железа с золотом или сурьмой использовалось одновременное испарение из двух источников. Затем две подложки с нанесенными на них эпитаксиальными слоями железа складывались друг с другом под определенным углом разориентации и спекались в вакууме. В результате образовывались тонкие пленки с границами кручения в середине (после того, как подложки удалялись растворением в воде). Структура этих пленок с границами кручения исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии и аналитической просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 2.9 показана полученная фазовая диаграмма для сплавов Fe–Au [128, 129]. При малых концентрациях золота и/или больших углах разориентации на границах кручения наблюдается дислокационная структура, представляющая собой квадратную сетку дислокаций  $\langle 110 \rangle$  с вектором Бюргерса длиной  $b = a/2 \langle 111 \rangle$ . При повышении концентрации золота структура границ зерен становится двухфазной. Одновременно с квадратной дислокационной сеткой  $\langle 110 \rangle$  на ней наблюдается квадратная сетка дислокаций  $\langle 100 \rangle$  с вектором Бюргерса длиной  $b = a \langle 100 \rangle$ . Таким образом, сегрегация золота вызывает появление на малоугловых границах зерен другой структуры и происходит переход из однофазной в двухфазную область диаграммы. В работе [130] изучалось влияние сурьмы на структуру малоугловых границ зерен в железе. Было показано, что добавка сурьмы тоже приводит к переходу от квадратной сетки дислокации  $\langle 110 \rangle$  с векторами Бюргерса  $b = a/2 \langle 111 \rangle$  к квадратной сетке дислокаций  $\langle 100 \rangle$  с вектором Бюргерса  $b = a \langle 100 \rangle$ .

В отличие от работ [128–130], где изучалось влияние примеси на структуру малоугловых границ в металлических образцах авторы [131] изучили влияние атомов железа на структуру малоугловых границ в ионных кристаллах оксида магния MgO. В этой работе с помощью скалывания получали плоские монокристаллические пластинки оксида магния, которые затем припекались друг к другу с помощью горячего прессования, образуя малоугловую границу кручения. Точно так же приготавливались образцы из оксида магния, легированного 0,43 и 1,2 ат.% Fe. В чистом оксиде магния малоугловые границы кручения состояли из квадратной сетки винтовых дислокаций, линии которых лежали в направлениях  $[110]$  и  $[1, -1, 0]$ . В образцах, содержащих железо, решеточные дислокации образовывали на малоугловых границах кручения гексагональную сетку с линиями дислокаций, расположенными вдоль направлений  $[1, -2, -1]$ ,  $[1, 1, -1]$  и  $[1, 4, -1]$ .

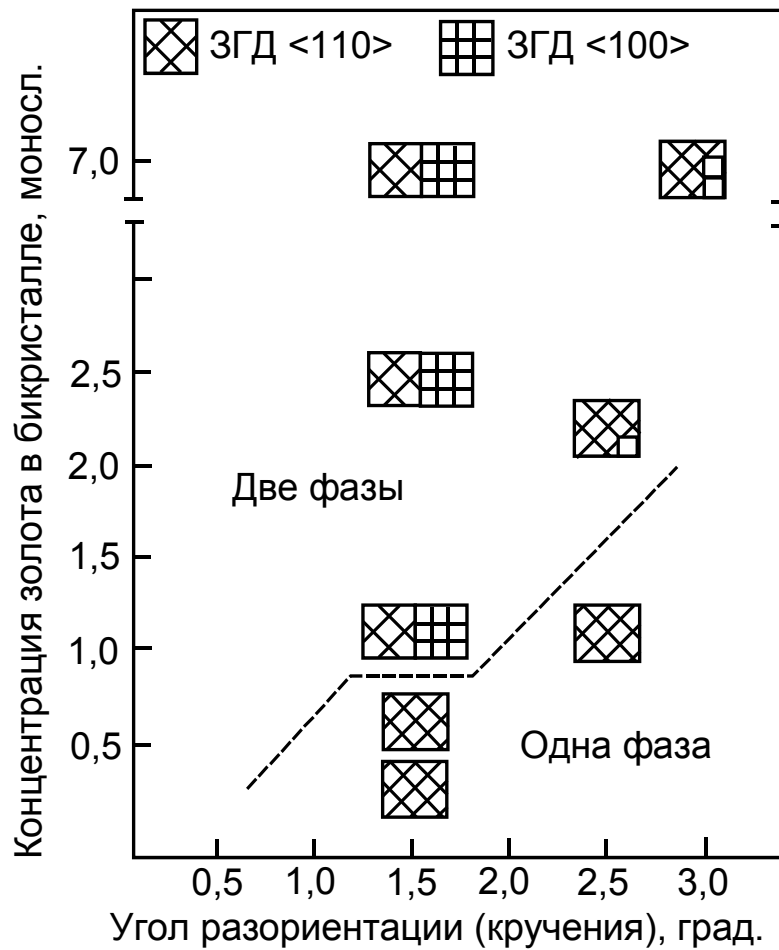


Рис. 2.9. Фазовая диаграмма для границ кручения в сплавах Fe–Au [128, 129]. При малых концентрациях золота и/или больших углах разориентации на границах кручения наблюдается квадратная сетка зернограницных дислокаций  $\langle 110 \rangle$  с вектором Бюргерса  $b = a/2 \langle 111 \rangle$ . При повышении концентрации золота структура границ зерен становится двухфазной. Одновременно с дислокационной сеткой  $\langle 110 \rangle$  на ней наблюдается квадратная сетка зернограницных дислокаций  $\langle 100 \rangle$  с вектором Бюргерса  $b = a \langle 100 \rangle$ .

### Глава 3. Фазовые переходы фасетирования на границах зерен

#### 3.1. Введение

Причины появления равновесной огранки свободной поверхности кристаллов при их росте или растворении были впервые проанализированы еще Г.В. Вульфом (в то время профессором Варшавского а затем – Казанского университетов) в самом конце XIX века [132–134]. Затем, уже в 50-годы прошлого столетия Л.Д. Ландау описал роль образования ступеней на плоских гранях кристаллов для равновесной огранки [135]. Бартон и Кабрера, а впоследствии Чернов показали, что при ненулевой температуре образование ступеней на плоской поверхности увеличивает конфигурационную энтропию, а значит – уменьшает свободную энергию поверхности [136–138]. С ростом температуры равновесная концентрация ступеней возрастает, а при некоторой температуре достигает бесконечности. В результате плоская грань полностью теряет устойчивость (так

называемый фазовый переход огранения – потери огранки, в английской терминологии roughening). Такие фазовые переходы подробно анализируются в целом ряде теоретических и экспериментальных работ (см. например [139–142]). Кроме того, практически со времен Г.В. Вульфа было известно, что внешняя поверхность кристалла может разбиваться на систему плоских фасеток, если суммарная энергия этих фасеток меньше энергии исходной поверхности (несмотря на то, что этот процесс приводит к увеличению суммарной площади поверхности). Такое превращение называется фазовым переходом фасетирования. В последние годы фазовые переходы фасетирования на внешней поверхности вновь привлекли к себе большое внимание исследователей [55, 143–145]. Одной из причин является то обстоятельство, что фасетированные поверхности содержат очень регулярный равновесный одномерный набор ступеней или двумерный массив пирамид. Такие фасетированные поверхности можно использовать, соответственно, как подложки для изготовления квантовых линий или квантовых точек, что, в свою очередь, открывает путь к нанoeлектронике [145].

Как уже отмечалось в гл. 2, границы зерен тоже могут разбиваться на фасетки. Фасетирование границ является характерным признаком того, что эти ГЗ принадлежат к числу специальных (см. гл. 2). Это вызвано тем, что при разориентациях совпадения решетки двух зерен образуют общую сверхрешетку РСУ. Наиболее ярко выраженные зернограницные фасетки залегают в плотноупакованных плоскостях РСУ [146, 147]. В этом случае плотноупакованные плоскости РСУ играют для ГЗ роль, подобную плотноупакованным плоскостям решетки при появлении огранки свободной поверхности кристаллов. Многочисленные и интересные фазовые переходы на внешних поверхностях, связанные с появлением и исчезновением огранки кристалла, а также зависимостью фазового перехода фасетирования от ориентации внешней поверхности, должны иметь свои аналоги и на границах зерен [148–152]. В частности, еще в работах Баллуффи [153, 154] было показано, что фасетки на границах зерен в алюминии и золоте (обратно) исчезают с повышением температуры и ее приближением к температуре плавления. Это означает, что на границах зерен тоже может происходить фазовый переход огранения – потери огранки (roughening). Фазовым переходом огранения – потери огранки на ГЗ объяснялись и особенности поведения границ наклона в меди вблизи разориентации совпадения  $\Sigma 5$  [155].

В гл. 2 было показано, что с увеличением параметра энергетический рельеф РСУ становится все “мельче”. В результате с повышением  $\Sigma$  термическое разупорядочение приводит к исчезновению специальных структуры и свойств у границ при все более низких температурах. В принципе, если рассматривать ГЗ с различной ориентацией в РСУ с фиксированным  $\Sigma$ , то энергетический рельеф на границе тоже должен зависеть от плотности совпадающих узлов, залегающих в данной плоскости РСУ. Иными словами, чем меньше плотность совпадающих узлов и чем выше индексы данной плоскости РСУ, тем мельче должен быть энергетический рельеф, вызванный существованием РСУ. Тогда можно ожидать, что в равновесной огранке специальных границ зерен при фиксированном  $\Sigma$  число равновесных граней будет возрастать по мере понижения температуры. В дополнение к граням с низкими индексами РСУ будут появляться грани РСУ со все более высокими индексами.

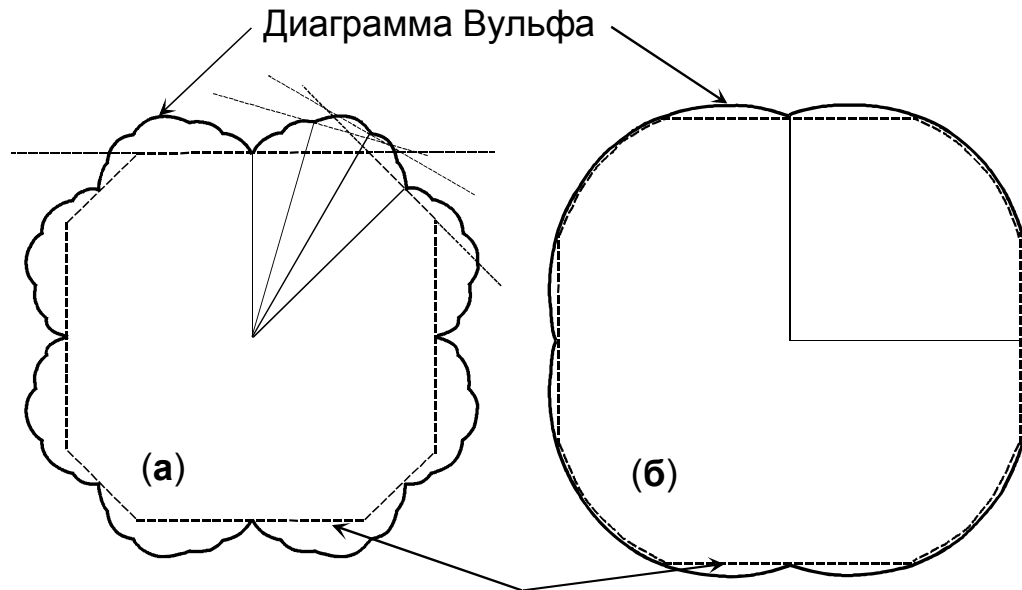
### 3.2. Диаграммы Вульфа

Во многих случаях граница раздела перемещается, изменяя свою ориентацию, чтобы понизить энергию, в то время как все остальные переменные (включая разориентацию зерен) остаются неизменными. Единственные геометрические переменные, которые

изменяются в ходе такого процесса, – это  $n_1$  и  $n_2$  (то есть два независимых направляющих косинус-вектора  $\hat{n}$ ). Зависимость свободной энергии границы раздела от ее ориентации в таких условиях можно описать с помощью так называемой диаграммы Вульфа [132–134]. Она представляет собой график в полярных координатах  $\sigma(\hat{n})$ , который схематически показан для двумерного случая на рис. 3.1а. На такой диаграмме энергия для каждой ориентации изображается вектором в направлении  $\hat{n}$ , длина которого пропорциональна  $\sigma$ . Все такие векторы начинаются в начале координат. В случае границ зерен на такой диаграмме часто наблюдаются сингулярные минимумы, которые соответствуют ориентации границ раздела с низкими энергиями. Такие минимумы схематически показаны на рис. 3.1а. Присутствия таких сингулярных минимумов можно ожидать в любой системе, где существуют ориентации с низкой энергией, а температура достаточно мала, так что свободная энергия границ раздела определяется в основном их энергией, а энтропийный вклад мал. В таких случаях границы раздела с ориентацией, немного отклоняющейся от ориентации с низкой энергией, будут обладать вицинальной структурой со ступенями. Такая структура позволяет сохранить на вицинальной границе раздела как можно больше участков со структурой отвечающей ближайшему энергетическому минимуму. Такие участки и разделены между собой ступенями или дислокациями. В простой двумерной модели, где пренебрегается взаимодействием таких ступеней, энергия вицинальной поверхности является функцией углового отклонения от сингулярной ориентации  $\Delta\theta$ :

$$\sigma(\Delta\theta) = \sigma(0) + (E^S / h)\Delta\theta, \quad (3.1)$$

где  $E^S$  – энергия ступени (на единицу длины ступени), а  $h$  – высота ступени. Уравнение (3.1) описывает существование сингулярного минимума на поверхности  $\sigma(\hat{n})$  при такой разориентации  $\theta$ , когда  $\Delta\theta = 0$ . В более точной модели можно предположить, что ступени отталкиваются друг от друга. Такая ситуация характерна для ступеней на внутренних границах раздела, поскольку ядра этих ступеней состоят из "плохого" материала, что обычно соответствует растяжению решетки [156]. Поэтому ступени на границе раздела будут представлять собой линии положительной дилатации, которые упруго отталкиваются друг от друга. Такие линии могут быть как дислокациями, так и ступенями. В случае дислокаций такие дефекты тоже будут отталкиваться, поскольку они обладают одинаковыми векторами Бюргерса. В таком случае, как было показано Ландау [135], можно ожидать существования сингулярного энергетического минимума на каждой ориентации, где геометрически возможно равномерно распределить такие ступени. Поскольку это возможно практически при всех ориентациях, в результате мы получаем поверхность  $\sigma(\hat{n})$ , которая повсюду непрерывна, но нигде не является дифференцируемой. Очевидно, что чем больше периодичность ступеней, тем "мельче" будет соответствующий энергетический минимум. В результате, как схематически показано на рис. 3.1а, поверхность  $\sigma(\hat{n})$  будет содержать большое число минимумов разной глубины. При увеличении температуры возрастает энтропия поверхности раздела, что приводит к разупорядочению поверхности и росту ее шероховатости. Поэтому при повышении температуры минимумы будут становиться все мельче, а наиболее мелкие из них будут один за другим исчезать, по мере того, как соответствующие сингулярные границы раздела будут испытывать переход из атомно-гладкого в атомно-шероховатое состояние, а свободная энергия ступеней будет стремиться к нулю (рис. 3.1б).



Вульфовская форма кристалла (границы зерен)

Рис. 3.1. (а) Поперечное сечение трехмерной диаграммы Вульфа (сплошная линия с минимумами), которая показывает, как свободная энергия границы раздела может изменяться с изменением ее ориентации  $\hat{n}$ . Чтобы построить такую диаграмму, энергия границ зерен для каждой ориентации обозначается радиус-вектором в направлении  $\hat{n}$ . Длина такого радиус-вектора пропорциональна  $\sigma(\hat{n})$ . На схеме показана также вульфовская равновесная форма кристалла (пунктирная линия), которая соответствует форме зерна (кристаллита), заключенного в матрице. Эта форма соответствует минимуму полной свободной энергии границы раздела кристаллит/матрица. Вульфовская форма соответствует внутренней огибающей пунктирных линий, проведенных перпендикулярно к каждому радиус-вектору диаграммы Вульфа [132–134]. (б) При повышении температуры минимумы становятся все мельче, а наиболее мелкие из них один за другим исчезают, по мере того, как соответствующие сингулярные границы раздела будут испытывать переход из атомно-гладкого в атомно-шероховатое состояние, а свободная энергия ступеней будет стремиться к нулю.

С помощью диаграммы Вульфа удобно описать равновесную формулу малой частицы второй фазы или малого зерна, заключенного в бесконечной матрице. Форма такой частицы (или зерна) будет соответствовать минимуму полной свободной энергии его анизотропной границы раздела. Рассмотрим ситуацию, когда можно пренебречь энергией деформации частицы и матрицы, вызванной несоответствием их кристаллических решеток.

На первом этапе найдем форму поверхности, отвечающую минимуму ее свободной энергии, используя сведения о форме диаграммы Вульфа. Это потребует минимизации интеграла энергии границы раздела  $\iint \sigma(n) dA$  при условии постоянства объема частицы. Мы не будем рассматривать энергию дополнительных линейных дефектов на пересечении фасеток и других дефектов, которые могут появляться для понижения общей энергии поверхности. В этом случае наша задача сводится к классической задаче, рассмотренной в работах [66, 67, 139, 157, 158] по поиску равновесной формы малого



кристаллита постоянного объема в вакууме. Форму такого кристаллита можно непосредственно определить из диаграммы Вульфа с помощью простого геометрического построения [66, 157]. Проведем радиус-векторы из центра полярных координат к точкам на диаграмме Вульфа, а затем проведем плоскости, перпендикулярные к этим радиусам-векторам через их концы. Внутренняя огибающая этого семейства плоскостей будет представлять собой выпуклую фигуру, форма которой и будет соответствовать равновесной форме частицы. Такую форму обычно называют Вульфовой формой кристалла. Если диаграмма Вульфа содержит достаточно глубокие минимумы (то есть сингулярные ориентации с относительно низкой энергией), то внутренняя огибающая будет содержать участки, лежащие перпендикулярно к радиус-векторам, направленным к минимумам. В этом случае вульфовская форма кристалла будет состоять из фасеток, несмотря на то, что площадь поверхности фасетированной частицы больше, чем частицы с гладкой поверхностью. Однако в зависимости от формы диаграммы Вульфа, вульфовская поверхность кристалла может содержать как фасетки, так и гладкие искривленные участки, а также целый ряд разнообразных вершин и граней [66, 157].

Такой метод построения равновесной поверхности частицы или кристалла можно обосновать, показав, что этот метод приводит к появлению формы, соответствующей минимуму полной энергии границы раздела частицы при постоянном объеме [159]. Пусть форма границы раздела описывается выражением

$$z = z(x, y), \quad (3.2)$$

$\hat{n}$  определяется как [160]

$$\hat{n} = \nabla g / |\nabla g|, \quad (3.3)$$

где  $g(x, y, z) \equiv z - z(x, y)$ . Тогда

$$\hat{n} = \left[ -\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)i - \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)j + k \right] \cdot \left[ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2 + 1 \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.4)$$

элемент площади поверхности  $dA$  определяется как

$$dA = \left[ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2 + 1 \right]^{-\frac{1}{2}} dx dy. \quad (3.5)$$

общая энергия границы раздела, которую необходимо минимизировать равна

$$\int \sigma(n) dA = \iint \sigma(\partial z / \partial x, \partial z / \partial y) \cdot \left[ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2 + 1 \right]^{-\frac{1}{2}} dx dy, \quad (3.6)$$

а условие постоянства объема имеет вид

$$\iint z \, dx \, dy = \text{const.} \quad (3.7)$$

Умножая уравнение (3.7) на постоянный множитель Лагранжа  $-2/\lambda$  и складывая его с (3.6) получаем

$$\iint \left\{ \sigma \left( \frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y} \right) \cdot \left[ \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 + 1 \right]^{-\frac{1}{2}} - 2z / \lambda \right\} dx dy. \quad (3.8)$$

В этом случае функция  $z = z(x, y)$ , которая отвечает минимуму интеграла (3.8), описывает форму границы раздела с минимальной энергией. Это – классическая вариационная задача, поэтому мы будем искать решение уравнения Эйлера [45]:

$$\frac{\partial I}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial I}{\partial \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)} \right] - \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{\partial I}{\partial \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)} \right] = 0 \quad (3.9)$$

где  $I$  – подинтегральное выражение из (3.8). Можно показать, что решение имеет вид

$$z = x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right) + y \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right) + \sigma \lambda \left[ \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 + 1 \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.10)$$

Теперь, радиус-вектор к любой точке равновесной поверхности равен

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}. \quad (3.11)$$

Единичный вектор нормали к поверхности раздела в этой точке определяется уравнением (5.75), поэтому, используя уравнения (5.82, 5.81 и 5.75), получим

$$\vec{r} \cdot \hat{n} = \lambda \sigma \quad (3.12)$$

Это – условие того, что  $\vec{r}$  лежит на внутренней огибающей поверхности конструкции Вульфа. Другие способы решения задачи о равновесной форме частицы приведены в работах [67–69, 158]. В частности Франк использовал элегантную конструкцию: обратную

диаграмму Вульфа. Кан и Хоффман применили метод капиллярного вектора  $\xi$  и построили  $\xi$ -диаграмму, которая, как показано ниже, имеет такую же форму, как и диаграмма Вульфа.

Другое очень важное явление, связанное с диаграммами Вульфа, – это фазовый переход фасетирования границ зерен. В процессе такого перехода на первоначально плоской границе зерен появляется фасетчатая структура "выступов и впадин". Этот процесс приводит к понижению свободной энергии границы раздела. Замена плоской границы раздела на зигзагообразную (состоящую из сингулярных поверхностей) происходит всегда, если появляющиеся фасетки обладают достаточно низкой свободной энергией на единицу площади. Только в этом случае появление фасеток позволяет компенсировать увеличение поверхностной энергии, связанное с увеличением площади границы при фасетировании. Появление фасетчатой структуры позволяет границе раздела достичь локального равновесия, сохраняя в то же время как среднюю ориентацию, так и разориентацию зерен. Явление фасетирования границ можно проанализировать, в первом приближении пренебрегая энергией ребер, возникающих на стыках фасеток. Следуя работе Кабреры [161] мы снова используем для описания формы границы раздела уравнение (3.2), а затем определим новую функцию  $\sigma_p(\hat{n})$ , связанную с функцией Вульфа  $\sigma(\hat{n})$ .  $\sigma_p(\hat{n})$  представляет собой свободную энергию границы раздела с ориентацией  $\hat{n}$ , приходящуюся на единицу площади в проекции на плоскость  $z = 0$ . В этом случае:

$$\sigma_p(\hat{n}) = \sigma_p(\partial z / \partial x, \partial z / \partial y) = \sigma(\partial z / \partial x, \partial z / \partial y) \left[ \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 + 1 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

На рис. 3.2 схематически показано, как может выглядеть поверхность  $\sigma_p$  в зависимости от переменных ориентации, определяющих нормаль к границе раздела  $\partial z / \partial x$  и  $\partial z / \partial y$ . Сингулярные минимумы соответствуют сингулярным ориентациям  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ . Кабрера [161] показал, что устойчивость поверхности раздела по отношению к возможному образованию фасетированной структуры можно проанализировать с помощью графика  $\sigma_p(\hat{n})$ , используя метод общей касательной плоскости. В этом подходе во всех точках поверхности  $\sigma_p(\hat{n})$  строятся плоскости, касающиеся этой поверхности и не пересекающие ее, как схематически показано на рис. 3.3 для двумерного случая. Тогда в равновесной фасетированной структуре границы раздела могут появиться только такие ориентации (фасетки), которые лежат на эти касательных плоскостях. На рис. 3.3 показано для примера несколько разных случаев. В случае I все ориентации между 0 и C попадают на касательные плоскости, а значит все границы раздела с ориентациями между 0 и C будут оставаться плоскими и устойчивыми. В случае II ориентации в интервале между 0 и A не попадают на касательные плоскости. Для ориентаций в интервале между 0 и A касательной плоскостью является общая касательная в точках на поверхности  $\sigma_p(\hat{n})$  при 0 и A. Поэтому все границы раздела с ориентациями, лежащими между 0 и A, могут понизить свою энергию, разбиваясь на устойчивые структуры, которые состоят из фасеток с ориентациями 0 и A. Аналогично, все ориентации между A и B будут оставаться плоскими и устойчивыми, а все границы раздела с ориентациями B и C будут распадаться на фасетки с ориентациями B и C. В случае III все ориентации между 0 и C будут распадаться на стабильные фасетки с ориентациями 0 и C. Эта конструкция легко

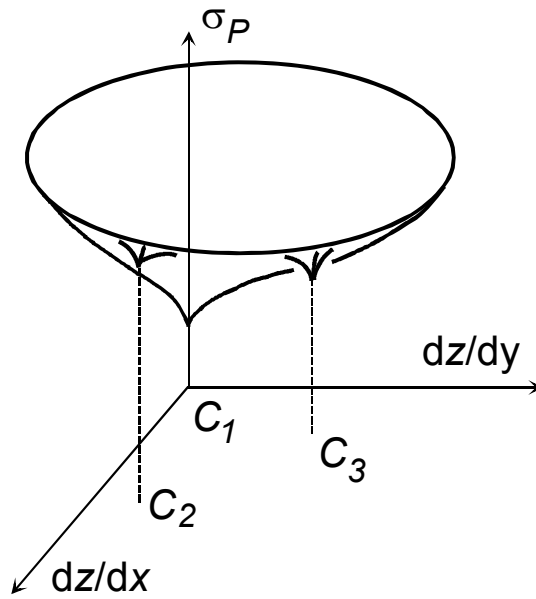


Рис. 3.2. Схема возможной трехмерной зависимости  $\sigma_p$  от параметров ориентации границы раздела, определенных как  $\partial z/\partial x$  и  $\partial z/\partial y$ , в то время как форма границы раздела определяется функцией  $z = z(x, y)$  (см. уравнение (3.13)).  $\sigma_p$  является функцией ориентации границы раздела (то есть  $\sigma_p = \sigma_p(\vec{n})$ ) и определена как свободная энергия границы раздела на единицу площади проекции на плоскость  $z = 0$ .

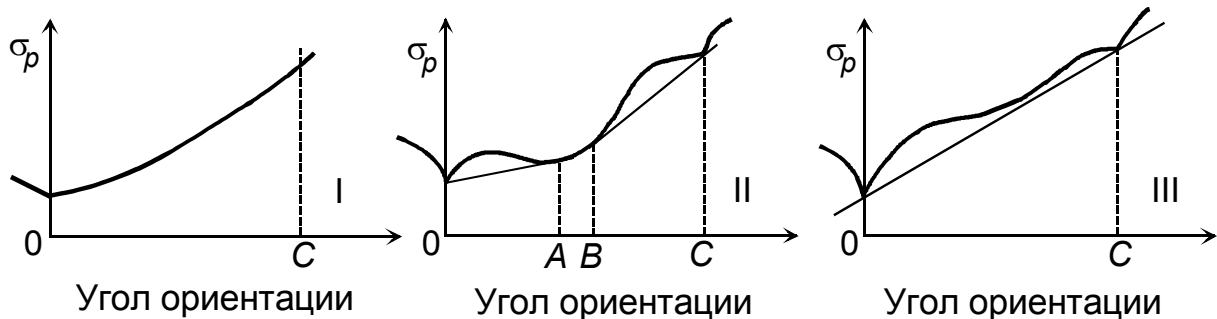


Рис. 3.3. Три схематических двумерных зависимости  $\sigma_p$  от ориентации границы раздела. Приведенные общие касательные показывают, что в случае II все границы раздела со средней ориентацией между 0 и A, а также B и C будут разбиваться на фасетки, в то время как границы раздела с ориентациями между A и B будут оставаться плоскими. Аналогично, в случае III все границы с ориентациями между 0 и C будут разбиваться на фасетки.

обобщается на трехмерный случай, но касательная плоскость должна касаться поверхности  $\sigma_p(\vec{n})$  в трех точках, что соответствует трехмерной фасетированной структуре границы раздела с тремя семействами фасеток, находящимися в равновесии друг с другом. Дальнейшие рассуждения [66] показывают, что исходно плоская поверхность не является частью вульфовской равновесной формы кристалла, ее свободную энергию всегда можно понизить, заменяя такую поверхность на

фасетированную. С другой стороны, если исходно плоская поверхность является частью равновесной вульфовской формы, то фасетирование не может приводить к понижению суммарной энергии. Метод общей касательной, описанный выше, является полным аналогом к известному методу общей касательной для проверки устойчивости объемных твердых растворов по отношению к распаду на фазы разного состава. Этот метод применяется для поверхностей свободной энергии объема в зависимости от состава [55]. В этом случае две ориентационные переменные  $\partial z/\partial x$  и  $\partial z/\partial y$  в точности соответствуют двум переменным концентрациям, которые нужны для описания трехкомпонентного твердого раствора. Для того, чтобы определить относительную долю различных фасеток (точнее их проекций на среднюю плоскость границы раздела) используется простое правило рычага [161], которое аналогично правилу рычага [65] для определения соотношения фаз, образующихся при распаде неустойчивого твердого раствора.

### 3.3. Капиллярный вектор $\xi$

Мы показали, как строится диаграмма Вульфа, а также как можно ее использовать для описания процессов фасетирования. В этом разделе мы введем капиллярный вектор  $\xi$ , который тесно связан с диаграммой Вульфа и может быть полезен при описании свойств границ раздела, энергия которых зависит от ориентации. Этот вектор впервые был предложен в работах Хоффмана и Кана [68, 69]. Он определяется как градиент скалярного поля  $r \cdot \sigma(\hat{n})$ :

$$\xi \equiv \nabla[r \cdot \sigma(\hat{n})]. \quad (3.14)$$

Значение скалярного поля в произвольной точке на расстоянии  $r$  от начала координат в направлении  $\hat{n}$  представляет собой просто значение  $\sigma(\hat{n})$  для границы раздела с единичным вектором нормали  $\hat{n}$ , помноженное на  $r$ . Из уравнения (3.14) следует, что  $\xi$  является функцией только  $\hat{n}$ . Иными словами  $\xi = \xi(\hat{n})$ . Используя соотношение

$$\left. \begin{aligned} d(r\sigma) &= \nabla(r\sigma) \cdot dr, \\ rd\sigma + \sigma \cdot dr &= \xi \cdot d(r\hat{n}) = r\xi \cdot d\hat{n} + \xi \cdot \hat{n}dr \end{aligned} \right\} \quad (3.15)$$

получим

$$d\sigma = \xi \cdot d\hat{n} \quad (3.16)$$

$$\sigma = \xi \cdot \hat{n} \quad (3.17)$$

дифференцируя уравнение (3.17) и вычитая уравнение (3.18), получим

$$\hat{n} \cdot d\xi = 0. \quad (3.18)$$

Эти уравнения описывают фундаментальные свойства  $\xi(\hat{n})$ .

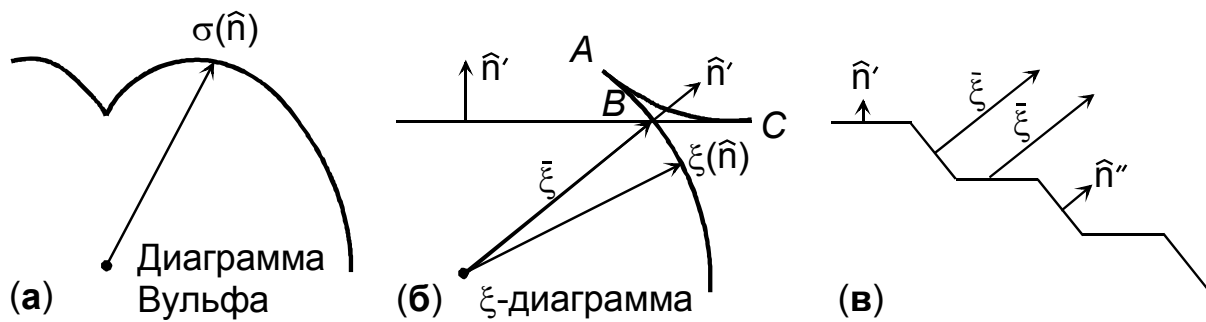


Рис. 3.4. (а). Двумерное сечение диаграммы Вульфа для границы раздела. (б) Сечение  $\xi$ -диаграммы, полученное преобразованием сечения диаграммы Вульфа, показанного на рис. 3.4а. Отметим, что форма  $\xi$ -диаграммы такая же, как и равновесная вульфовская форма кристалла, которую можно получить из той же вульфовской диаграммы. "Ухо" на участке  $ABC$  описывает неустойчивые (или метастабильные) ориентации, которые лежат между  $\hat{n}'$  и  $\hat{n}''$ . (в) Диаграмма, которая демонстрирует эквивалентность капиллярных векторов (то есть  $\xi$ -векторов) для соседних фасеток, образующих равновесную фасетированную границу зерен.

Векторную величину  $\xi$  можно изобразить в трехмерном пространстве, вновь используя полярные координаты (так называемая  $\xi$ -диаграмма). Зная диаграмму Вульфа  $\sigma(\hat{n})$  можно построить  $\xi$ -диаграмму, используя правила, сформулированные в виде (3.17) и (3.18). Уравнение (3.17) показывает, что проекция вектора  $\xi$  на направление  $\hat{n}$  равна  $\sigma(\hat{n})$ . Уравнение (3.18) показывает, что ориентация поверхности  $\xi$ -диаграммы в точке  $\sigma(\hat{n})$  перпендикулярна к  $\hat{n}$ . (Отметим, что, конечно же, вектор  $\xi(\hat{n})$  не обязательно должен быть параллелен  $\hat{n}$ ). На рис. 3.4 показан простой двумерный пример сечения  $\xi$ -диаграммы. Оно получено из соответствующего сечения диаграммы Вульфа по правилам (3.17) и (3.18). Штриховкой на рис. 3.4б показана вульфовская форма границы раздела, полученная из диаграммы Вульфа на рис. 3.4а. Из рис. 3.4б видно, что  $\xi$ -диаграмма идентична диаграмме Вульфа, за исключением "уха"  $ABC$ . Это "ухо" соответствует ориентациям границы раздела между  $\hat{n}'$  и  $\hat{n}''$ . Эти ориентации отсутствуют на равновесной вульфовской форме границы раздела, а следовательно являются неустойчивыми (или метастабильными), поскольку в этом интервале ориентаций отсутствуют плоскости, составляющие части внутренней огибающей, которая и описывает вульфовскую равновесную форму. Если не учитывать этот неравновесный участок диаграммы, мы приходим к простому результату, что  $\xi$ -диаграмма геометрически подобна диаграмме Вульфа. Это обстоятельство является прямым следствием большого сходства между правилами построения вульфовской равновесной формы и  $\xi$ -диаграммы. Например, уравнение (3.17) весьма похоже на уравнение (3.12).

### 3.4. Фазовые переходы фасетирования на границах зерен $\Sigma 3$ и $\Sigma 9$ в металлах с г.ц.к.-решеткой

Как уже отмечалось выше, фасетирование границ зерен наблюдается только на границах, разориентация которых близка к разориентации совпадения. Иными словами –

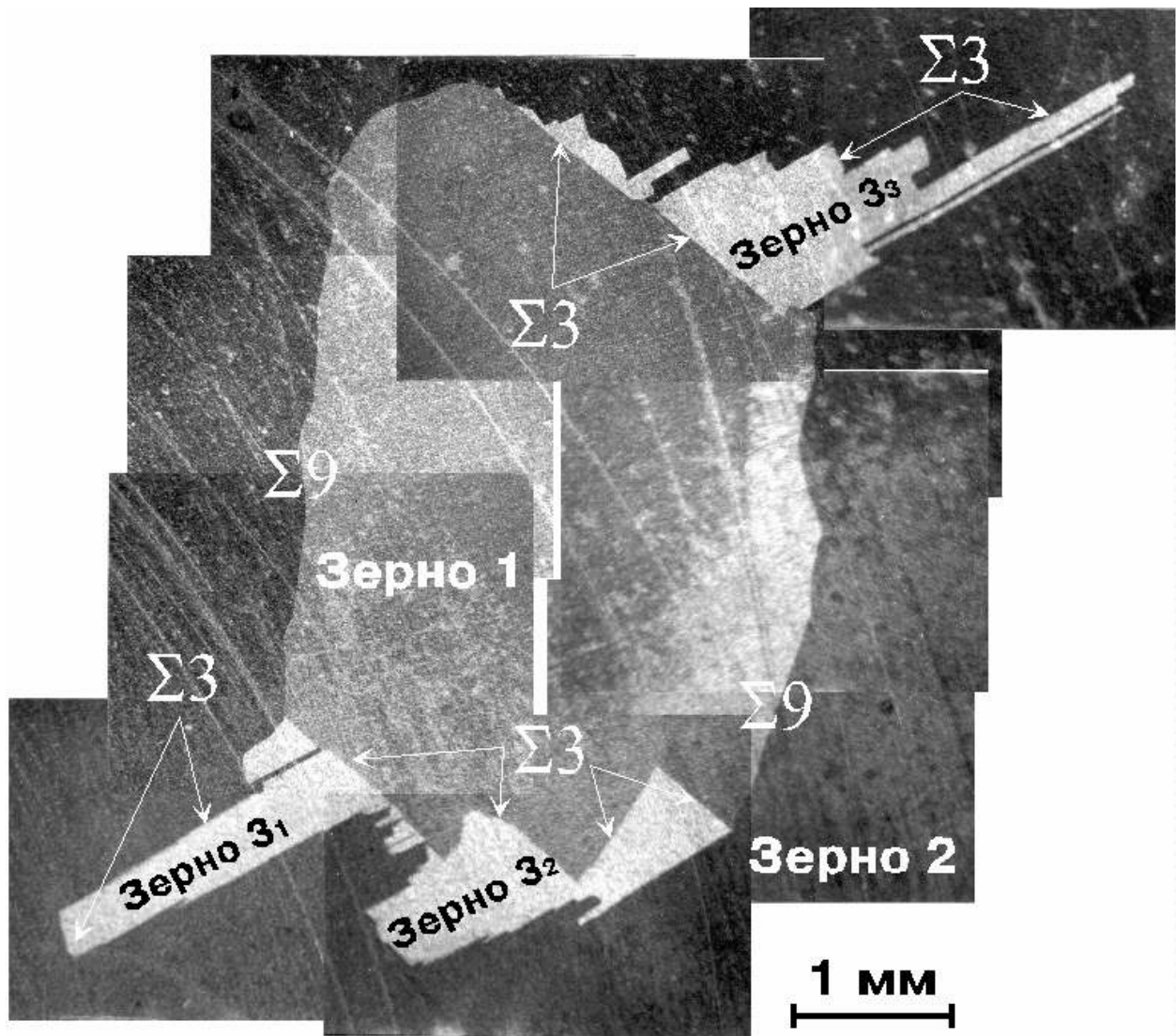


Рис. 3.5. Поперечное сечение бикристалла (перпендикулярно оси роста 110) с замкнутой границей наклона  $\Sigma 93$  между зернами 1 и 2. При росте бикристалла в результате диссоциации:  $\Sigma 9 \rightarrow \Sigma 3 + \Sigma 3$  самопроизвольно образовались зерна  $3_j$ , которые находятся в двойниковой разориентации  $\Sigma 3$  как к зерну 1, так и к зерну 2.

разориентация таких границ зерен лежит в пределах области существования специальной границы зерен. В этом случае решетки двух зерен образуют решетку совпадающих узлов с некоторым значением  $\Sigma$ . В большинстве случаев фасетки границы зерен лежат в плотноупакованных плоскостях (PCY). Иными словами – фасетки границ зерен совпадают с плоскостями PCY, в которых высока плотность совпадающих узлов. Выше было показано, что границы зерен обладают специальной структурой и свойствами в ограниченном интервале температур  $T$  и разориентаций  $\theta$  вблизи от разориентаций совпадения  $\theta_{\Sigma}$ . Иначе говоря, при увеличении температуры  $T$  и отклонения от разориентации совпадения  $\Delta\theta$  происходит фазовый температур от специальной границы к границе зерен общего типа, а граница зерен теряет свою специальную структуру и свойства [81]. Чем выше величина  $\Sigma$ , тем меньше плотность совпадающих узлов и тем

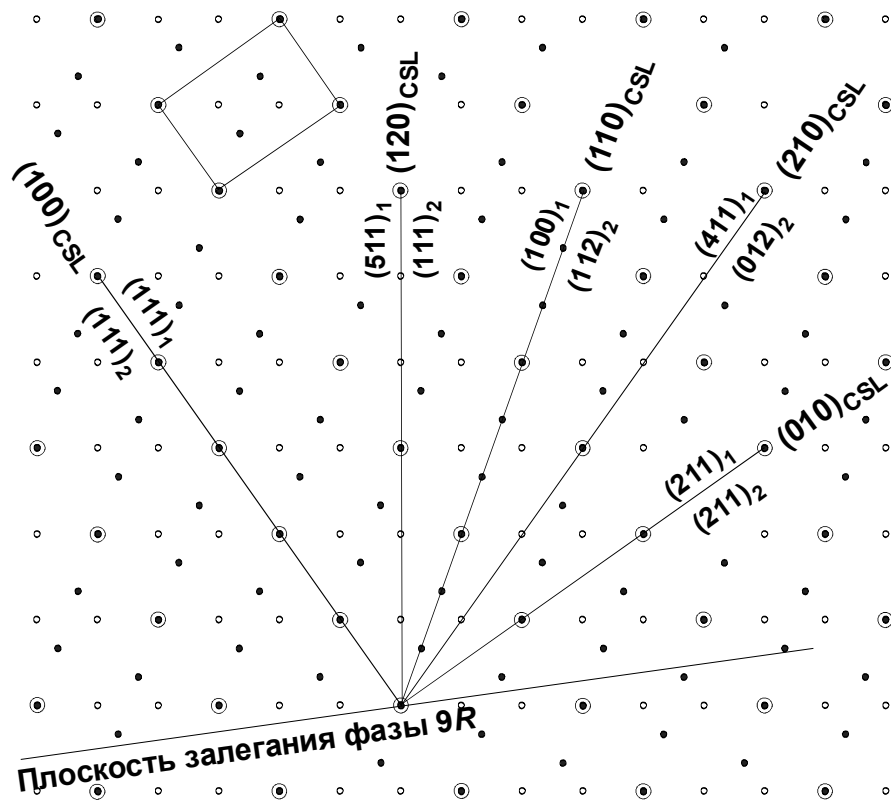


Рис 3.6. Сечение РСУ  $\Sigma 3$  перпендикулярно оси поворота  $\langle 110 \rangle$ .

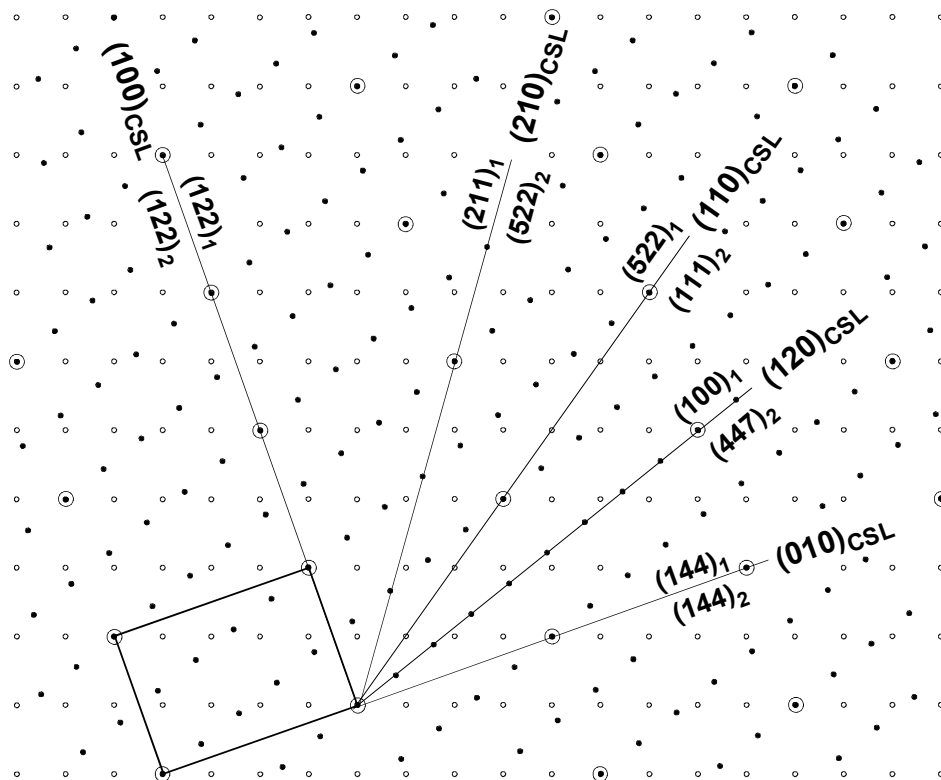


Рис 3.7. Сечение РСУ  $\Sigma 9$  перпендикулярно оси поворота  $\langle 110 \rangle$ .



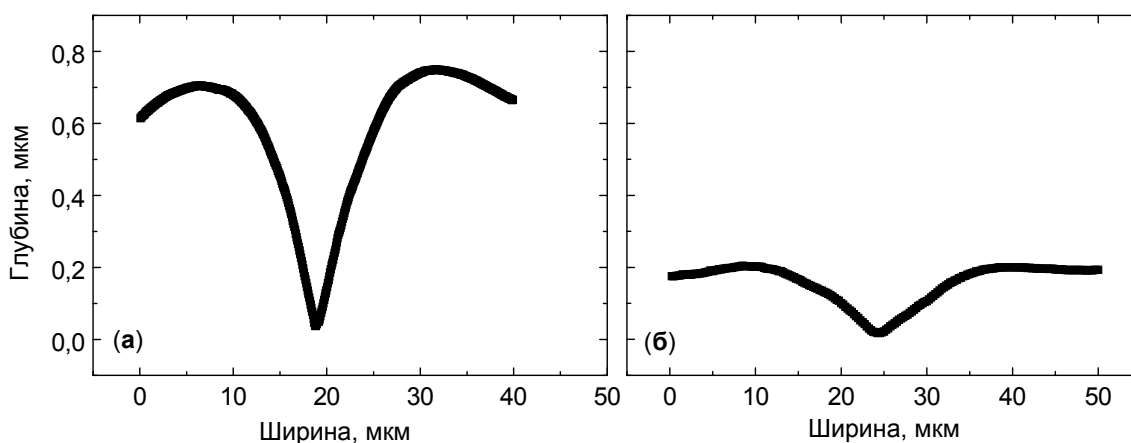


Рис. 3.8. Профили канавки термического травления двух фасеток с разной энергией границы зерен, измеренные с помощью АСМ. (а) Фасетка  $82^\circ 9R$ . (б) Фасетка  $(100)_{\Sigma 3}PCU$ .

ниже  $T$  и меньше  $\Delta\theta$ , при которых граница теряет специальную структуру и свойства. Это связано с тем, что для РСУ с низкими  $\Sigma$  глубина энергетического профиля для плотноупакованных плоскостей РСУ больше, чем для решеток совпадающих узлов с высоким  $\Sigma$ . Поэтому тепловое разупорядочение энергетически выгодных позиций на границах зерен происходит при более низких температурах на границах зерен с высокими  $\Sigma$  [101]. Аналогичное явление должно происходить и на зернограничных фасетках, лежащих в разных плоскостях РСУ. Можно ожидать, что при высокой температуре реализуются только фасетки с наибольшей плотностью совпадающих узлов, а при понижении температуры количество равновесных фасеток будет постепенно увеличиваться, включая фасетки со все меньшей плотностью упаковки совпадающих узлов и с более мелкими энергетическими минимумами. Наилучшими объектами поиска такого явления должны быть РСУ, в которых разные плоскости РСУ не сильно отличаются друг от друга по плотности совпадающих узлов. Это условие выполняется для  $\Sigma = 9$  [162, 163]. Действительно, результаты компьютерного моделирования для РСУ с  $\Sigma = 9$ , показывают, что энергия границ зерен, лежащих в разных плоскостях РСУ близка [163].

Для исследования фасетирования границ зерен был выращен цилиндрический бикристалл меди с кольцевой границей зерен. В таком бикристалле, который выращивался методом Бриджмена из меди частотой 99,999 вес.%, одно зерно окружено другим, и оба зерна коаксиальны оси роста. Зерна образуют границу наклона  $\Sigma 9 \langle 110 \rangle$ . Оси  $\langle 110 \rangle$  в обоих зернах параллельны оси роста. Таким образом, кольцевая граница наклона  $\Sigma 9 \langle 110 \rangle$  в образце содержит все кристаллографические возможные ориентации. Для последующих опытов цилиндрический бикристалл нарезался на шайбы толщиной 2,5 мм. После шлифовки и полировки бикристаллические образцы отжигались в атмосфере 80 % Ag + 20 %  $H_2$  при давлении  $2 \cdot 10^4$  Па при различных температурах. После отжига форма и геометрия фасеток изучались с помощью оптической микроскопии. Форма полученной ГЗ показана на рис. 3.5. Схемы проекций РСУ  $\Sigma 3$  и  $\Sigma 9$  вдоль оси  $\langle 110 \rangle$  показаны на рис 3.6 и 3.7. После изучения геометрии фасеток образцы повторно полировались и отжигались при тех же температурах, чтобы образовалась канавка термического травления. Профили полученных канавок термического травления анализировались с помощью атомно-

силовой микроскопии в контактном режиме. Характерные размеры поля, на котором проводились измерения 50x50 мкм. На рис. 3.8 показаны профили канавки термического травления двух фасеток с разной энергией границы зерен. Отношение энергии границы зерен  $\sigma_{GB}$  и энергии свободной поверхности  $\sigma_{sur}$  рассчитывалось по формулам Маллинса, при этом учитывался не только угол при вершине канавки, но и весь профиль канавки термического травления [164].

Из литературы хорошо известно, что граница  $\Sigma 9$  вблизи ориентации  $\{111\}$  неустойчива по отношению к реакции диссоциации:  $\Sigma 9 \rightarrow \Sigma 3 + \Sigma 3$  [162, 163, 165, 166]. Такая диссоциация наблюдается и в нашем случае. Вместо фасеток  $\{111\}_1/\{115\}_2$  или  $(110)_{\Sigma 9PCU}$  в процессе роста бикристалла появляются характерные двойники (индексы 1 и 2 соответствуют зернам 1 и 2). Двойники  $\Sigma 3$  не содержатся в затравках бикристалла, а появляются в процессе роста. Это обстоятельство позволило нам изучать фасетирование границ зерен  $\Sigma 3$  и  $\Sigma 9$  одновременно, в одних и тех же образцах.

На рис. 3.9 показаны двойниковые пластины после отжигов при различных температурах. Энергия симметричной границы  $\Sigma 3$   $\{111\}_1/\{111\}_2$  или  $(100)_{\Sigma 3PCU}$  очень мала. Плоскость  $(010)_{\Sigma 3PCU}$  является второй по плотности упаковки в PCU  $\Sigma 3$  и лежит перпендикулярно к симметричной двойниковой ориентации. Эта плоскость  $\{211\}_1/\{211\}_2$  называется ассиметричной двойниковой границей. Угол между фасетками  $(100)_{\Sigma 3PCU}$  и  $(010)_{\Sigma 3PCU}$  равен  $90^\circ$ . Такие фасетки наблюдались в Al, Au, AuCu<sub>3</sub>, Ge [153, 154, 167–170]. Типичные прямоугольные двойниковые пластины с фасетками  $(100)_{\Sigma 3PCU}$  и  $(010)_{\Sigma 3PCU}$  были видны, например, в тонких пленках золота [167]. Однако, в меди и серебре двойниковые пластины не прямоугольны. Короткие фасетки на конце двойниковых пластин расположены под углом  $82^\circ$  к боковым сторонам двойниковой пластины, то есть к симметричным двойниковым границам  $(100)_{\Sigma 3PCU}$  [148–152, 171]. Плоские границы зерен в меди и серебре, полученные методом спекания в вакууме, с ориентациями от  $0^\circ$  до  $90^\circ$  [соответственно,  $(100)_{\Sigma 3PCU}$  и  $(010)_{\Sigma 3PCU}$ ] при отжиге при  $0,87T_{nl}$  всегда распадаются на фасетки с ориентациями  $0^\circ$  и  $82^\circ$  [148–152, 171]. Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что плоские  $82^\circ$  фасетки в меди обладают необычной, так называемой 9R-структурой. Эта структура представляет собой достаточно толстую пластину зернограницной фазы с объемноцентрированной кубической структурой, заключенной в матрице с гранецентрированной кубической структурой [171–173]. Наряду с симметричными двойниковыми границами (то есть фасетками  $(100)_{\Sigma 3PCU}$ ) фасетки  $82^\circ 9R$  наблюдаются на наших двойниковых пластинах  $\Sigma 3$  при всех изученных температурах (рис. 3.9). Более того, анализ литературных данных показывает, что фасетка  $82^\circ 9R$  появляется в меди только при высоких температурах. При низких температурах "нормальная"  $90^\circ$  фасетка  $(010)_{\Sigma 3PCU}$  обнаруживается и в меди (см. рис. 3.9).

Таким образом, вблизи от температуры  $0,64T_{nl}$  по всей видимости наблюдается зернограницный фазовый переход ( $T_{nl}$  – температура плавления). Фасетка  $\{211\}_1/\{211\}_2$  или  $(010)_{\Sigma 3PCU}$  должна исчезнуть с повышением температуры. Вместо  $90^\circ$  фасетки  $(010)_{\Sigma 3PCU}$  появляется фасетка  $82^\circ 9R$ . В работе [154] изучалось изменение структуры двойниковых границ  $\Sigma 3$  в золоте и алюминии при нагреве и охлаждении *in situ* в просвечивающем электронном микроскопе. При низких температурах границы наклона  $\Sigma 3$  как в золоте, так и в алюминии (изучались изображения вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ ) состояли из фасеток  $\{211\}_1/\{211\}_2$  или  $(010)_{\Sigma 3PCU}$ . При повышении температуры происходил фазовый

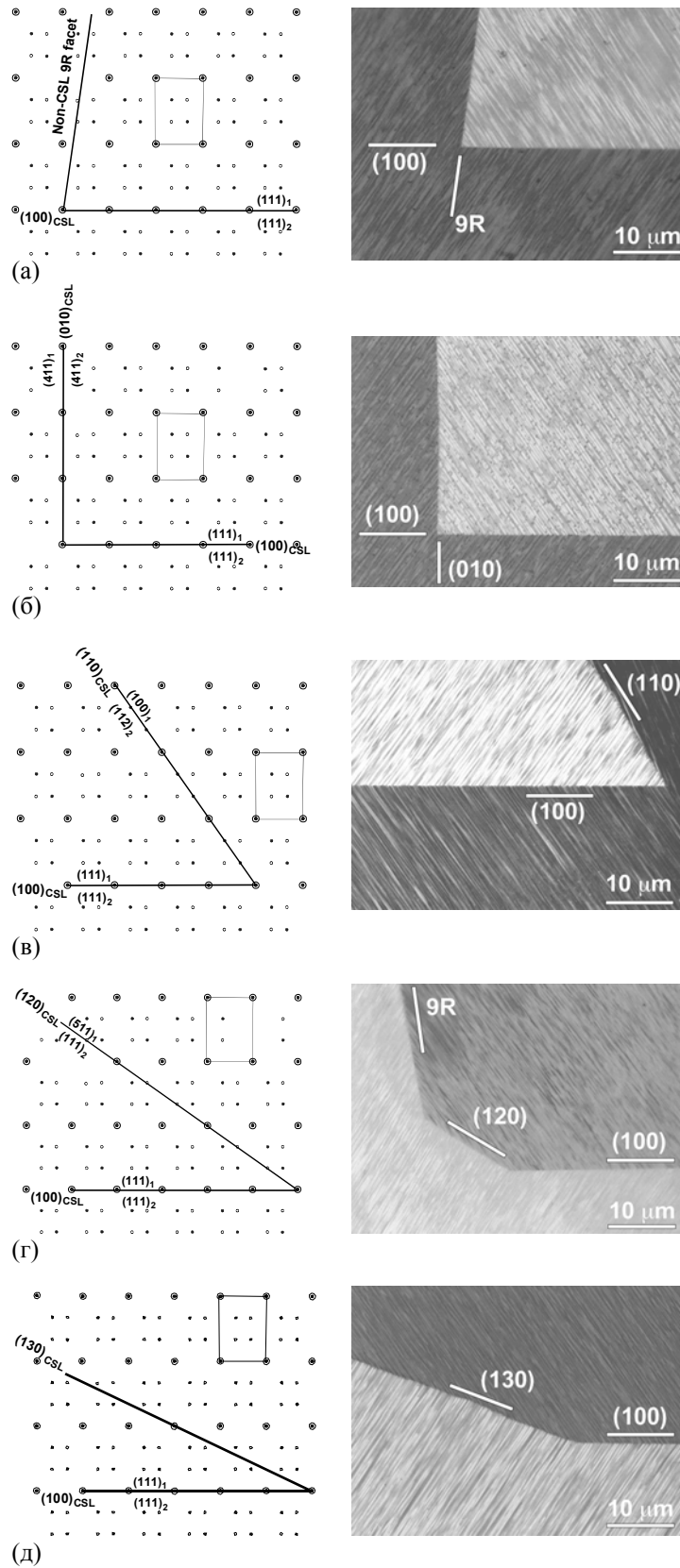


Рис. 3.9. Сечения PCU  $\Sigma 3$  перпендикулярно оси  $\{110\}$  (слева) и микрофотографии пересечения фасетки  $(100)_{PCU}$  с другими фасетками (справа). (а)  $9R$ ,  $1293K$ ; (б)  $(010)_{PCU}$ ,  $673 K$ ; (в)  $(110)_{PCU}$ ,  $923 K$ ; (г)  $(120)_{PCU}$ ,  $973 K$ ; (д)  $(130)_{PCU}$ ,  $673 K$ .

переход потери огранки: вначале ребра фасеток скруглялись, а затем исчезали и плоские участки. Этот переход был обратимым: при повторном охлаждении образца огранка границы зерен появлялась вновь (то есть опять возникали фасетки  $\{211\}_1/\{211\}_2$  или  $(010)_{\Sigma 3\text{PCy}}$ ). Таким образом, фасетки  $\{211\}_1/\{211\}_2$  или  $(010)_{\Sigma 3\text{PCy}}$  теряют устойчивость с повышением температуры. Если в меди (и – видимо – серебре) вместо них появляются близкие по ориентации фасетки  $82^\circ 9R$ , то в алюминии и золоте это происходит в результате фазового перехода потери огранки (roughening) [154].

На рис. 3.10 приведены минимальные температуры  $T_{(010)\text{PCy}}$ , при которых уже не наблюдается фасетка  $(010)_{\Sigma 3\text{PCy}}$  в разных металлах (Al, Cu, Au и Ag) в зависимости от энергии симметричных двойниковых границ [т.е. фасеток  $(100)_{\Sigma 3\text{PCy}}$ ]  $\sigma_{(100)\text{PCy}}$  в этих металлах по данным [174]. Значения  $\sigma_{(100)\text{PCy}}$  для серебра почти в 11 раз ниже, чем для алюминия. Наблюдается интересная корреляция: чем выше энергия  $\sigma_{(100)\text{PCy}}$ , тем ниже  $T_{(010)\text{PCy}}$ . И это понятно. Хотя фасетка  $(100)_{\Sigma 3\text{PCy}}$  наблюдается до самой температуры плавления, но энергия  $\sigma_{(100)\text{PCy}}$  служит масштабом для энергии всех других PCY-фасеток. Чем выше  $\sigma_{(100)\text{PCy}}$ , тем мельче все энергетические минимумы на диаграмме Вульфа, и тем меньшей температуры достаточно, чтобы они исчезли. В алюминии и золоте при повышении температуры фасетки  $(010)_{\Sigma 3\text{PCy}}$  теряют устойчивость наряду с образованием “атомно-шероховатой” фазы, возникающей в результате зернограничного фазового перехода потери огранки. В алюминии температуры фасетки  $(010)_{\Sigma 3\text{PCy}}$  теряют устойчивость между  $0,53$  и  $0,54T_{\text{пл}}$ , а в золоте – при более высоких гомологических температурах между  $0,88$  и  $0,89 T_{\text{пл}}$ . Надо отметить, что ребра, образованные пересечением двух фасеток  $(010)_{\Sigma 3\text{PCy}}$  “скругляются” при более низкой температуре: между  $0,50$  и  $0,52 T_{\text{пл}}$  в алюминии и между  $0,81$  и  $0,85 T_{\text{пл}}$  в золоте. Кроме того при низких температурах в алюминии наблюдались, кроме фасеток  $(100)_{\Sigma 3\text{PCy}}$  и  $(010)_{\Sigma 3\text{PCy}}$ , еще и фасетки  $(210)_{\Sigma 3\text{PCy}}$  и  $(120)_{\Sigma 3\text{PCy}}$  [175].

В наших образцах, отожженных при температуре  $600^\circ\text{C}$ , появляется еще одна фасетка, которая никогда не наблюдалась в меди, а именно – следующая по плотности упаковки совпадающих узлов фасетка  $(110)_{\Sigma 3\text{PCy}}$ . Она расположена под углом  $55^\circ$  к симметричной двойниковой границе  $(010)_{\Sigma 3\text{PCy}}$ . Насколько нам известно, фасетки  $(110)_{\Sigma 3\text{PCy}}$  никогда не наблюдались прежде. Таким образом, еще один зернограничный фазовый переход, по всей видимости, происходит между  $0,64$  и  $0,79 T_{\text{пл}}$ . Выше этого температурного интервала фасетка  $(110)_{\Sigma 3\text{PCy}}$  не наблюдается, а ниже этого температурного интервала она появляется на границе зерен  $\Sigma 3$  в меди. То же относится и к появлению фасеток  $(120)_{\Sigma 3\text{PCy}}$  и  $(130)_{\Sigma 3\text{PCy}}$ . Насколько нам известно, такие фасетки на  $\Gamma 3 \Sigma 3$  в меди тоже никогда не наблюдались прежде. На рис. 3.11 приведена фазовая диаграмма для границ зерен  $\Sigma 3$  в меди в координатах “температура  $T/T_{\text{пл}}$  – угол ориентации границы  $\phi$ ”. Подобные фазовые диаграммы широко используются для описания фазовых переходов на свободных поверхностях кристаллов [144, 145].

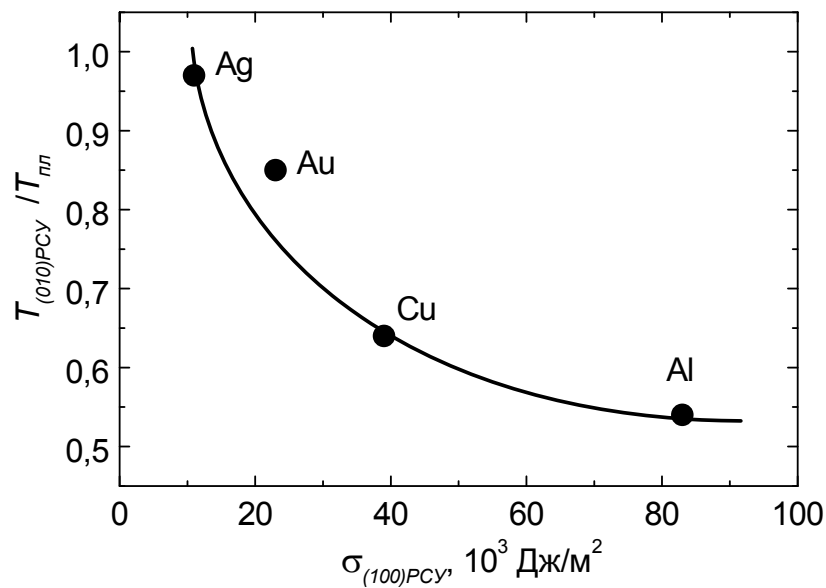


Рис. 3.10. Корреляция между минимальной температурой  $T_{(010)PCU}$ , при которой уже не наблюдается фасетка (010) $_{\Sigma 3 PCU}$  в разных металлах (Al, Cu, Au и Ag) и энергией симметричных двойниковых границ [т.е. фасеток (100) $_{\Sigma 3 PCU}$ ]  $\sigma_{(100)PCU}$  в этих металлах по данным [174].

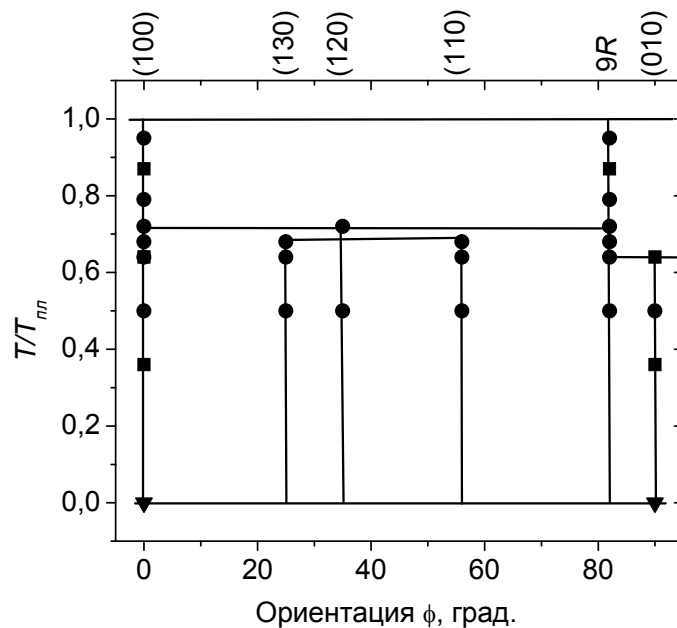


Рис. 3.11. Фазовая диаграмма для различных фасеток  $\Sigma 3$  в меди.  $T_{пл}$  – температура плавления. Ориентации плоскостей  $\Sigma 3 PCU$  показаны в верхней части диаграммы. Кружки обозначают фасетки, которые наблюдались в наших экспериментах. Квадратами обозначены фасетки, которые экспериментально наблюдались в работах других авторов при  $0,87 T_{пл}$  [148–151, 172],  $0,64 T_{пл}$  [165, 176] и  $0,36 T_{пл}$  [177]. Треугольниками обозначены положения энергетических минимумов, полученных с помощью компьютерного моделирования [163, 178].

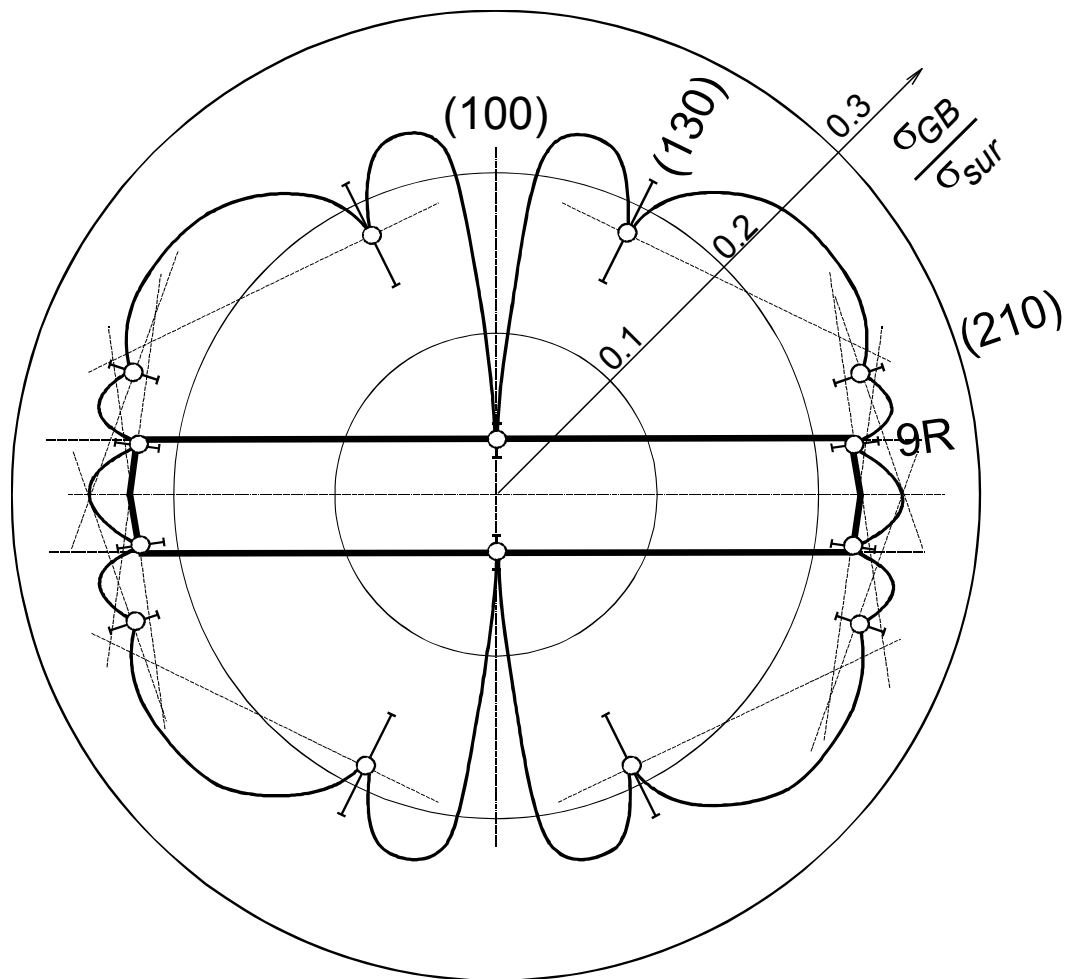


Рис. 3.12. Диаграмма Вульфа для границ наклона  $[110] \Sigma 3$  в меди при  $1020^\circ\text{C}$ . Светлые кружки обозначают энергию границ зерен ГЗ  $\sigma_{GB}$  для различных фасеток, измеренную с помощью АСМ. Искривленные участки диаграммы Вульфа, проведенные между экспериментальными точками – гипотетические. Кольцами обозначен масштаб отношения энергии границ зерен  $\sigma_{GB}$  к энергии внешней поверхности  $\sigma_{sur}$ .

На рис. 3.12 приведена диаграмма Вульфа-Херринга для границ зерен  $\Sigma 3$  в меди при  $1020^\circ\text{C}$ , построенная по измеренным с помощью АСМ величинам  $\sigma_{GB}/\sigma_{sur}$  [176]. Когерентные симметричные двойниковые границы, то есть фасетки  $(100)_{\Sigma 3\text{PCU}}$ , обладают очень низкой энергией. Этим определяется пластинчатая форма двойников в меди. Отчетливо видно, что фасетки  $(210)_{\Sigma 3\text{PCU}}$  и  $(130)_{\Sigma 3\text{PCU}}$  метастабильны. То, что плоские фасетки  $(210)_{\Sigma 3\text{PCU}}$  и  $(130)_{\Sigma 3\text{PCU}}$  присутствуют в образце показывает, что на диаграмме Вульфа-Херринга все же наблюдаются энергетические минимумы на ориентациях  $(210)_{\Sigma 3\text{PCU}}$  и  $(130)_{\Sigma 3\text{PCU}}$ . Однако, из диаграммы Вульфа-Херринга, показанной на рис. 3.12, следует, что эти минимумы недостаточно глубоки, чтобы соответствующие фасетки были термодинамически устойчивыми и появлялись бы в равновесной форме двойниковой границы, наряду с фасетками  $(100)_{\Sigma 3\text{PCU}}$  и  $82^\circ 9R$ .

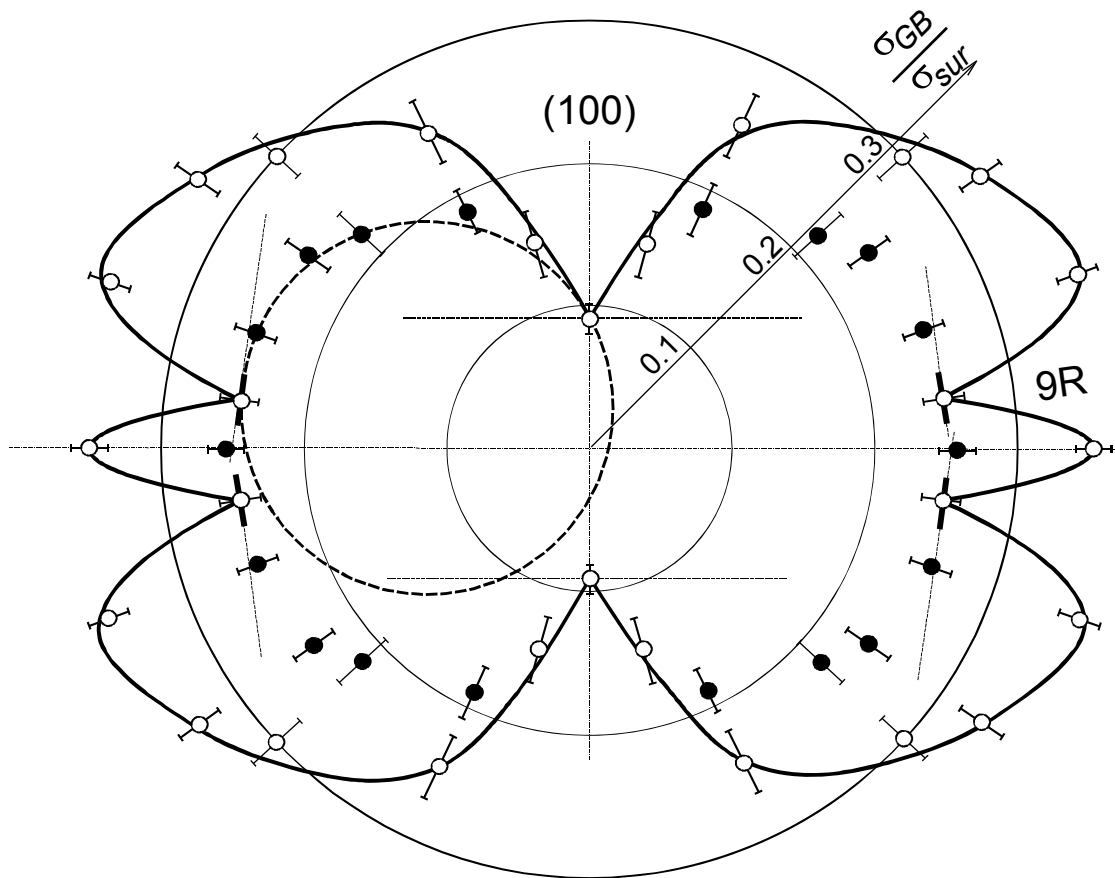


Рис. 3.13. Диаграмма Вульфа для границ наклона  $[110] \Sigma 3$  в меди при  $1000^\circ\text{C}$ , построенная по данным работ [148–151, 172, 179]. Светлые кружки обозначают энергию нерелаксированных границ зерен  $\sigma_{GB}$  с разной ориентацией, измеренную с помощью оптической интерферометрии. Темные кружки обозначают энергию границ зерен после релаксации (т.е. после распада на фасетки). Они располагаются по сегменту окружности, проведенной между энергетическими минимумами для фасеток  $(100)_{\Sigma 3\text{PCU}}$  и  $82^\circ 9R$ . Кольцами обозначен масштаб отношения энергии границ зерен  $\sigma_{GB}$  к энергии внешней поверхности  $\sigma_{sur}$ .

На рис. 3.13 приведена диаграмма Вульфа для границ наклона  $[110] \Sigma 3$  в меди при  $1000^\circ\text{C}$ , построенная по данным работ [148–151, 172, 179]. Качественно она хорошо согласуется с диаграммой на рис. 3.12. Авторами [148–151, 172, 179] методом диффузионной сварки была изготовлена серия плоских границ наклона  $[110] \Sigma 3$  с разными ориентациями. С помощью оптической интерферометрии по канавке термического травления была измерена энергия этих границ как до релаксации, так и после распада на равновесные фасетки. Границы зерен с углами ориентации, лежащими между энергетическими минимумами, соответствующими фасеткам и  $(100)_{\Sigma 3\text{PCU}}$  и  $82^\circ 9R$ , распадаются на систему таких фасеток, уменьшая свою свободную энергию. Как было показано в работе [180], наименьшая энергия ГЗ, которой можно достичь с помощью разбиения ГЗ на фасеток, равна:

$$E_f = \sum_{i=1}^n A_i \sigma_i \quad (3.19)$$

Здесь  $A_i$  – площади фасеток, а  $\sigma_i$  – соответствующие им значения энергии ГЗ. На диаграмме Вульфа точки, соответствующие энергии  $E_f$ , должны располагаться по сегменту окружности, проведенной между энергетическими минимумами для соответствующих фасеток. Как видно из диаграммы Вульфа, приведенной на рис. 3.14, именно это и происходит при распаде плоских границ наклона  $[110] \Sigma 3$  в меди на фасетки  $(100)_{\Sigma 3PCU}$  и  $82^\circ 9R$ .

Возможные переходы фасетирования-дефасетирования, а также огранки границ зерен обсуждались недавно в работе [181]. Впервые надежные наблюдения фазового перехода огранения и обратимой потери огранения наблюдались на границах зерен в алюминии и золоте в работе Хси и Балуффи [154]. Вестмакотт и Дамен наблюдали, что небольшое зерно алюминия, полностью окруженное другим зерном алюминия обладает при низких температурах ограненной формой, то есть имеет форму многогранника [182]. При высоких температурах плоские симметричные участки границы зерен скругляются, что связано с фазовым переходом потери огранения (roughening). В наших работах на пересечениях фасеток  $(100)_{\Sigma 3PCU}$  и  $82^\circ 9R$  всегда наблюдаются острые ребра. Вообще говоря, все пересечения всех фасеток становятся все менее и менее скругленными при понижении температуры. Это может свидетельствовать о зернограничном фазовом переходе огранения-потери огранения (roughening). Такие фазовые переходы были первоначально предсказаны Бартоном с соотр. для свободных поверхностей [137, 138]. Плоская поверхность становится скругленной при повышении температуры, когда энергия тепловых колебаний становится сравнима с глубиной энергетического минимума для плоской поверхности [139–143]. В нашем случае фасетки границ зерен, расположенные в плоскостях PCU с малой плотностью упаковки узлов (то есть с мелкими энергетическими минимумами) становятся плоскими с понижением температуры. Поэтому разумным объяснением такого явления может быть фазовый переход огранения – потери огранения.

### 3.5. Фазовые переходы фасетирования на двойниковых границах в цинке

Как уже отмечалось, метод фазовых диаграмм, описывающих упорядочение, фасетирование и огранение свободных поверхностей, можно использовать и для границ зерен. Чтобы наблюдать структуру границ при повышенных температурах, важно изучать фазовые переходы фасетирования, и в особенности – огранения границ зерен [154]. Цинк был выбран для этой работы, поскольку он обладает некубической кристаллической решеткой, а следовательно – оптической анизотропией. Поэтому форму границ зерен в цинке можно изучать непосредственно в высокотемпературной приставке к оптическому микроскопу, если использовать поляризованный свет. Этот метод был первоначально разработан для изучения зернограничной миграции [21, 183–186]. Недостатком некубической кристаллической решетки цинка является то, что отношение периодов  $a$  и  $c$  гексагональной решетки не рационально, а следовательно для границ зерен в цинке нельзя построить простые решетки совпадающих узлов. Поэтому следует использовать метод напряженных решеток совпадающих узлов [187, 188]. Именно по этой причине для наших первых исследований зернограничного фасетирования в цинке мы использовали наиболее простой случай двойниковых границ. В работах по меди было показано, что двойниковые



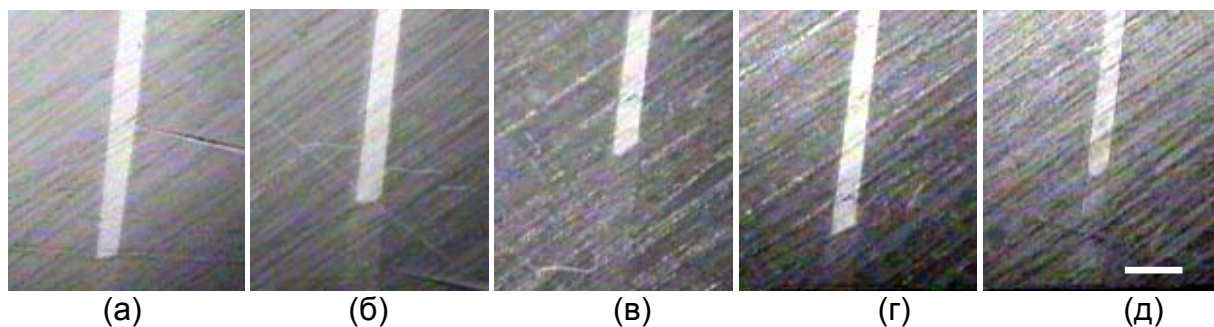


Рис. 3.14. Форма двойниковых пластин в плоских монокристаллах цинка  $[1,1,-2,0]$  при различных температурах. (а)  $359^{\circ}\text{C}$ ; (б)  $399^{\circ}\text{C}$ ; (в)  $404^{\circ}\text{C}$ ; (г)  $409^{\circ}\text{C}$ ; (д)  $419^{\circ}\text{C}$ . Длина масштабной линейки составляет 100 мкм.

границы  $\Sigma 3$  в кубических металлах представляют собой очень хороший объект для изучения фасетирования. Так например, на концах двойниковых пластин в меди наблюдались разнообразные фасетки  $\Sigma 3$  РСУ, такие как  $(010)_{\Sigma 3\text{PCY}}$  и  $(110)_{\Sigma 3\text{PCY}}$ , а также фасетка  $82^{\circ}9R$ , не принадлежащая к решетке совпадающих узлов.

Плоские монокристаллы цинка  $[1,1,-2,0]$  были выращены с помощью метода направленной кристаллизации из цинка частотой 99,999 вес.% [21, 184, 186]. Индивидуальные вытянутые двойниковые пластины, имеющие очень однородную ширину по всей длине, были получены с помощью небольшой деформации таких монокристаллов. Полученные двойниковые пластины расположены перпендикулярно к поверхности и имеют одинаковую ширину по всей длине. Оси  $[1,1,-2,0]$  в обоих зернах тоже перпендикулярны к поверхности образца. Похожая геометрия двойниковых границ характерна для большинства металлов с гексагональной структурой [189]. Параллельные вытянутые стороны двойниковой пластины образуются когерентными симметричными двойниковыми границами зерен  $(1,-1,0,-2)_1/(1,-1,0,-2)_2$  (СДГЗ).

Благодаря своей оптической анизотропии цинк позволяет изучать форму границы зерен с помощью поляризованного света. Стационарная форма медленно перемещающейся асимметричной двойниковой границы (АДГЗ), расположенной на конце двойниковой пластины, изучалась непосредственной в высокотемпературной приставке к оптическому микроскопу в интервале от  $319^{\circ}\text{C}$  до  $419^{\circ}\text{C}$ . Образцы защищались от окисления атмосферой чистого азота. Форма границы зерен фиксировалась в процессе эксперимента с помощью цветной видеокамеры, соединенной с микроскопом и видеоманитофоном. Этот метод был первоначально разработан для изучения миграции границ зерен [21, 184, 186]. Движущая сила для изменения формы границы зерен, связанная с зернограничными фазовыми переходами, как правило недостаточно велика, для того, чтобы привести к изменению формы границ зерен за разумное время. Поэтому для того, чтобы вызвать миграцию границ зерен мы используем постоянную капиллярную движущую силу. Иными словами, граница зерен движется, сокращая свою длину, а значит – уменьшая свободную энергию системы. Таким образом, миграция границ зерен вызвана в наших экспериментах постоянной капиллярной движущей силой. В процессе медленного перемещения, вызванного капиллярной движущей силой, граница зерен имеет возможность принять равновесную форму, которая соответствует температуре эксперимента. Этот метод был использован, например, в наших опытах по изучению фазовых переходов "специальная граница зерен - граница зерен общего типа" [76–85].

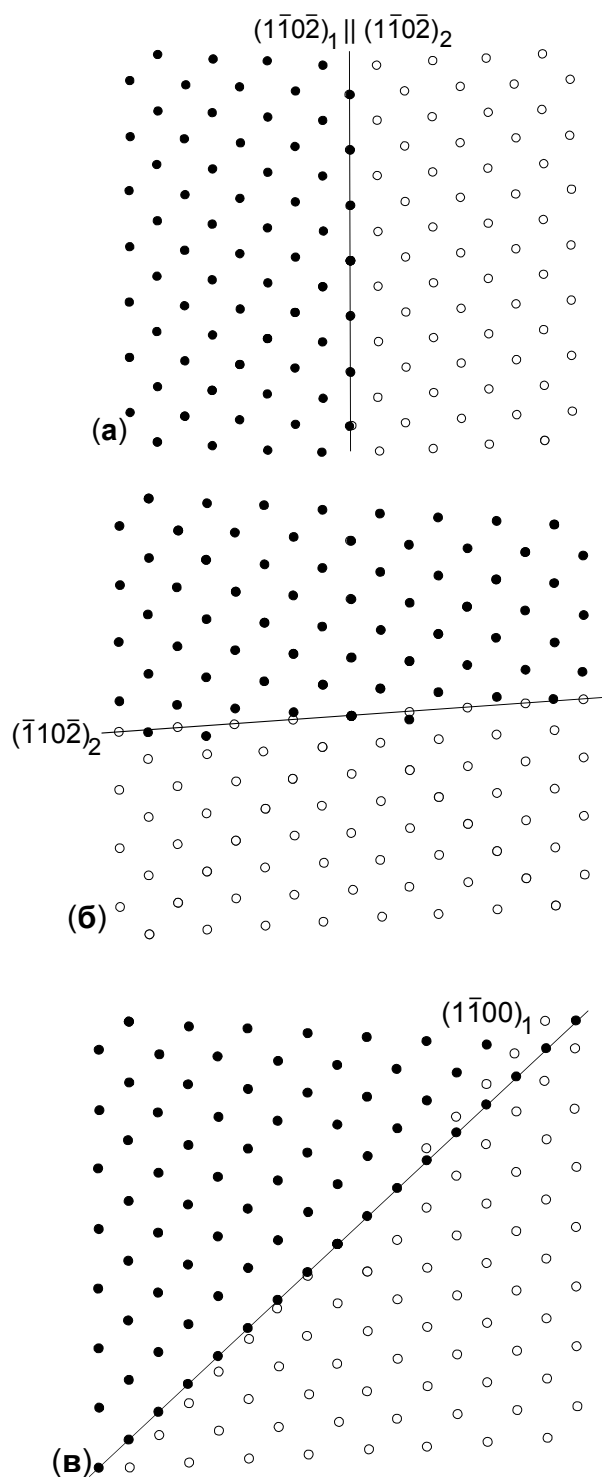


Рис. 3.15. Кристаллографические особенности наблюдаемых фасеток.

(а) СДГЗ  $(1,-1,0,-2)_1/(1,-1,0,-2)_2$ .

(б) фасетка 1 почти параллельна плоскости  $(1,-1,0,-2)_2$  и составляет угол  $84^\circ$  с СДГЗ.

(в) фасетка 2 почти параллельна плоскости  $(1,-1,0,0)_1$  и составляет угол  $46^\circ$  с СДГЗ.

На микрофотографиях, приведенных на рис. 3.14, показано как меняется форма границы зерен на вершине двойниковой пластины в цинке с ростом температуры.

Форма границы зерен на вершине двойниковой пластины резко отличается от округлой формы зернограничной полупетли в бикристаллах цинка, содержащих границы зерен общего типа [21, 184, 186]. При низкой температуре вершина двойника состоит из одной плоской фасетки 1, лежащей почти перпендикулярно СДГЗ (рис. 3.14а). С увеличением температуры появляется вторая фасетка 2 (рис.3.14б). Фасетка 2 составляет угол примерно  $45^\circ$  как с СДГЗ, так и с фасеткой 1. При дальнейшем увеличении температуры увеличивается и длина фасетки 2, а длина фасетки 1 сокращается (рис.3.17в). Выше некоторой температуры у вершины двойника остается только фасетка 2, которая образует достаточно острый угол с СДГЗ (рис. 3.14г). При температурах, близких к температуре плавления цинка, ребра, на которых пересекаются фасетки, становятся скругленными, но плоская часть фасетки 2 все еще видна (рис. 3.14д). На рис. 3.18. приведена температурная зависимость угла и 2. Среднее значение угла между СДГЗ и фасеткой равно  $84^\circ$  для фасетки 1, а для фасетки 2 –  $46^\circ$ . Ниже  $349^\circ\text{C}$  на вершине двойниковой пластины наблюдается только

фасетка 1. Между  $349^\circ\text{C}$  и  $404^\circ\text{C}$  фасетки сосуществуют. Выше  $404^\circ\text{C}$  остается только фасетка 1. Схемы на рис. 3.15 показывают НРСУ и кристаллографию наблюдаемых фасеток. Симметричная двойниковая граница зерен когерентна и совпадает с плоскостями  $(1,-1,0,-2)$  в обеих решетках (рис. 3.15а). Фасетка 1 почти параллельна плоскости  $(1,-1,0,-2)_2$ , а совпадение в этом случае намного хуже, чем в случае когерентной СДГЗ (рис. 3.15б). Фасетка 2 почти параллельна плоскости  $(1,-1,0,0)_1$  (рис. 3.15в). На рис. 3.16 приведена температурная зависимость нормализованных длин  $A_1$  и  $A_2$  показанных фасеток.  $A_1$  монотонно понижается от 1 при  $334^\circ\text{C}$  до 0 при  $409^\circ\text{C}$ .  $A_2$  возрастает от 0 при  $334^\circ\text{C}$ , достигает максимума 0,95 при  $409^\circ\text{C}$  и вновь падает до 0,58 при  $419^\circ\text{C}$ .

Сокращение длины  $A_2$  происходит в отсутствие других фасеток. Выше  $419^\circ\text{C}$  форма конца двойниковой пластины скругляется. Исчезновение острых ребер на пересечении зернограничных фасеток можно объяснить потерей огранки зернограничных фасеток при приближении к точке плавления.

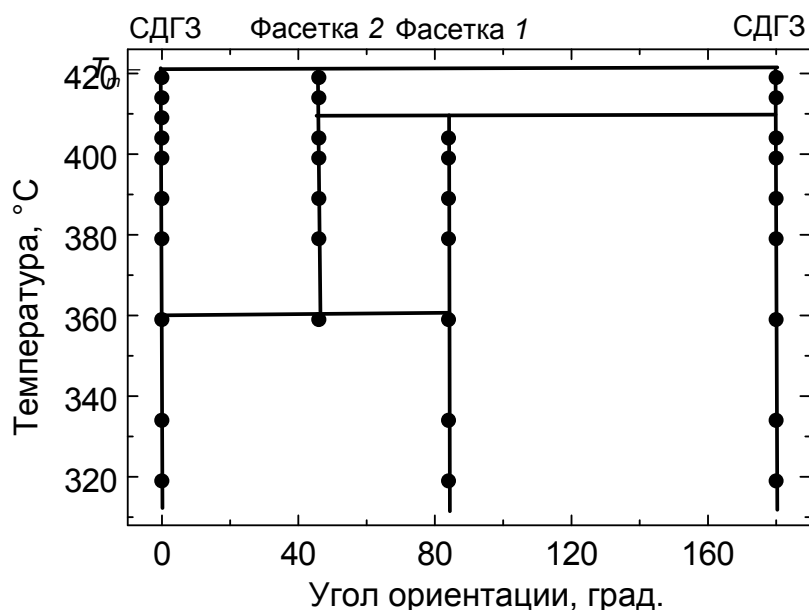


Рис. 3.16. Температурная зависимость нормализованной длины фасетки 1 ( $84^\circ$ ,  $a_1/a$ , квадраты) и фасетки 2 ( $46^\circ$ ,  $a_2/a$ , кружки) двойниковых пластин в плоских монокристаллах цинка  $[1,1,-2,0]$ .

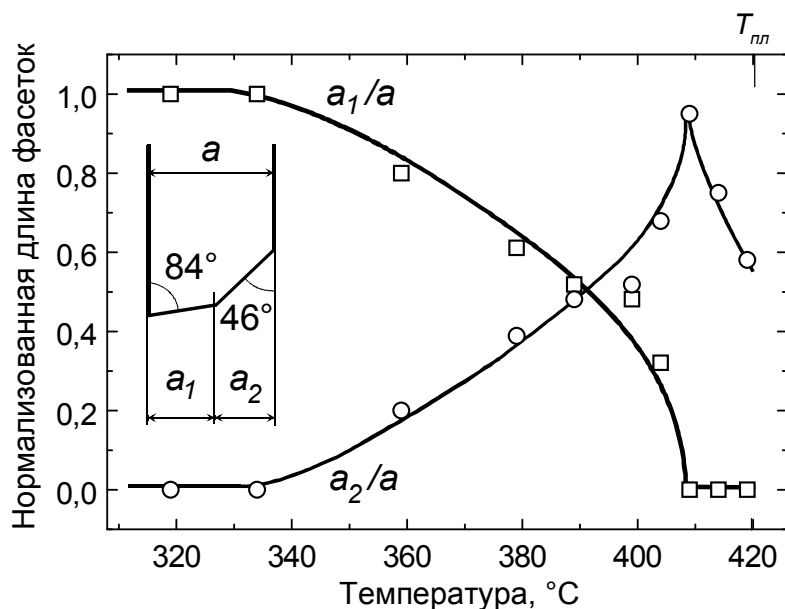


Рис. 3.17. Фазовая диаграмма различных фасеток на двойниках в цинке.  $T_{пл}$  – температура плавления. Ориентация фасеток показана в верхней части диаграммы. Кружки обозначают фасетки, наблюдавшиеся в эксперименте. Вертикальные линии обозначают температурный интервал устойчивости соответствующих зернограничных фасеток. Горизонтальные линии обозначают верхний и нижний пределы устойчивости фасетки 1 ( $84^\circ$ ) и фасетки 2 ( $46^\circ$ ).

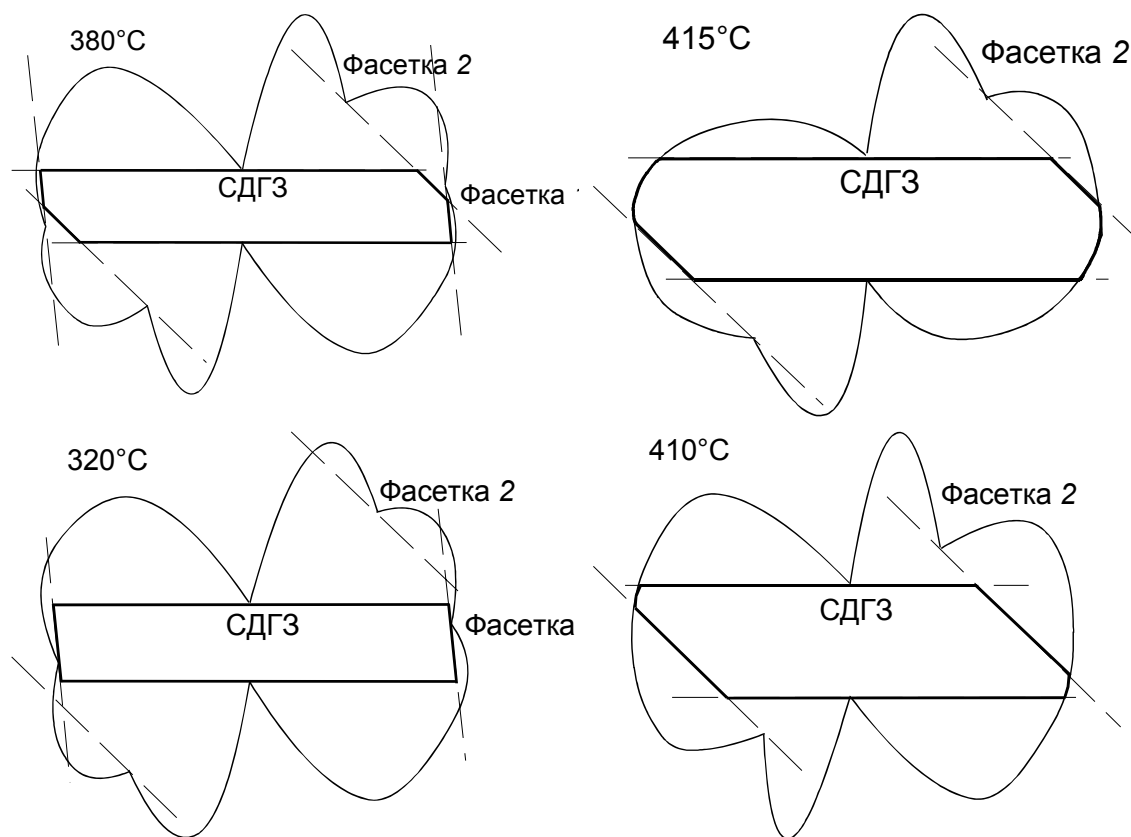


Рис. 3.18. Схематические диаграммы Вульфа для двойниковых пластин в плоских монокристаллах цинка  $[1,1,-2,0]$  при различных температурах (320, 380, 410, 415°C).

На рис. 3.17 приведена фазовая диаграмма для фасетирования двойниковых границ в цинке. Наблюдаются три зернограничных фазовых перехода:

1. Между 404 и 409°C фасетка 1 исчезает.
2. Между 334 и 404°C появляется фасетка 2.
3. Между 409 и 419°C начинается потеря огранки и возникает “шероховатая” зернограничная фаза.

СДГЗ устойчива при всех температурах. На рис. 3.18 показаны схематические диаграммы Вульфа, которые иллюстрируют возможные энергетические причины фасетирования границ зерен и потери огранки фасетки 2. Энергетический минимум для СДГЗ присутствует при всех температурах. При 320°C существуют минимумы как для фасетки 1, так и 2, однако фасетка 2 метастабильна. При 380°C обе фасетки 1 и 2 устойчивы и присутствуют в равновесной форме границы. При 410°C начинается фазовый переход потери огранки, энергетический минимум для фасетки 1 исчезает, остается устойчивой только фасетка 2, которая и присутствует в равновесной форме границы зерен. При 415°C продолжается потеря огранки, энергетический минимумы обеих оставшихся фасеток становятся мельче, а скругленная часть зернограничной петли последовательно поглощает плоские участки фасеток.

Изучение формы двойниковой границы зерен позволило нам впервые наблюдать зернограничный фазовый переход фасетирования, когда одна гладкая фасетка заменяется другой [190]. Прежде наблюдались только два типа зернограничных фазовых переходов фасетирования:

1. Обратимый фазовый переход огранения – потери огранки границы зерен при повышении температуры и диссоциация гладкой неограненной границы зерен на фасетки при понижении температуры в алюминии и золоте [265].
2. Диссоциация исходной плоской границы зерен на плоские фасетки, энергия которых меньше, чем энергия исходной границы [148–152, 171].

Фасетки на границах зерен можно наблюдать только вблизи разориентации совпадения. Выше и в работах [76–85] было показано, что граница зерен обладает специальной структурой и свойствами в ограниченной области температур  $T$  и разориентаций  $\theta$  вблизи разориентации совпадения  $\theta_{\Sigma}$ . Иными словами, при увеличении  $\Delta\theta = |\theta - \theta_{\Sigma}|$  и  $T$  происходит фазовый переход "специальная граница зерен – граница зерен общего типа", а граница зерен теряет свою специальную структуру и свойства. В частности, при таком фазовом переходе исчезают зернограничные фасетки. Отношение периодов решетки  $a$  и  $c$  в цинке иррационально и зависит от температуры. В связи с этим, в цинке возможны прямые переходы "специальная граница зерен 1 – специальная граница зерен 2" при изменении температуры и угла разориентации [187, 188]. Поэтому, необычный переход фасетирования  $84^{\circ}$ – $46^{\circ}$  на двойниковой границе зерен в цинке может быть вызван переходом из специальной границы зерен  $\Sigma 15a$  в другую специальную границу зерен  $\Sigma 28a$ , или из  $\Sigma 28a$  в  $\Sigma 13a$  с повышением температуры [187, 188]. Подобное же превращение может быть причиной наблюдавшихся в [191] изломов на аррениусовских температурных зависимостях скорости зернограничного проскальзывания на границах наклона  $\langle 1,0,-1,0 \rangle$  в цинке вблизи разориентации совпадения  $\Sigma 9$ .

### Список литературы

1. Бурке Дж.Е., Тарнбалл Д. Рекристаллизация и рост зерен. В кн.: Успехи физики металлов (ред. Уманский Я.С., Финкельштейн Б.Н.), т. 1, М.: Metallurgizdat, 1956. с. 368-456
2. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. Пер. с англ. Под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. М.: Metallurgizdat, 1960. 322 с.
3. Мовчан Б.А. Границы кристаллитов в литых металлах и сплавах. Киев, Техника, 1970. 212 с.
4. Bollmann W. Crystal defects and crystalline interfaces. Berlin: Springer Verlag, 1970. 316 p.
5. H. Hu (ed.) The nature and behavior of grain boundaries. N.-Y., L.: Plenum Publ. Corp. 1972, 440 p.
6. Chaudhari P, Matthews J.W. (eds.) Grain boundaries and interfaces. Amsterdam: North Holland, 1972. p. 630.
7. Грабский М.В. Структура границ зерен в металлах. М.: Metallurgiya, 1972. 160 с.
8. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. М.: Мир, 1975. 376 с.
9. Миссол В. Энергия внутренних границ раздела в металлах. М.: Metallurgiya, 1978. 176 с.
10. Grain Boundary Structure and Properties, Eds. Chadwick G.A., Smith D.A., L. etc.: Academic Press, 1976, p. 38.
11. Орлов А.Н. (ред.) Атомная структура межзеренных границ. М.: Мир, 1978. 292 с.
12. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. М.: Metallurgiya, 1980. 224 с.
13. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Metallurgiya, 1986. 224 с.

14. *Кайбышев О.А., Валиев Р.З.* Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 214 с.
15. *Копецкий Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К.* Границы зерен в чистых материалах. М.: Наука, 1987. 160 с.
16. *Бокиштейн Б.С.* (ред.) Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах. М.: Металлургия, 1988. 272 с.
17. *Kaur I., Gust W., Kozma L.* Handbook of grain and interphase boundary diffusion data. Stuttgart: Ziegler Press, 1989. 380 p.
18. *Каур И., Густ В.* Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991. 448 с.
19. *Wolf D., Yip S.* (eds.) Materials Interfaces. L.: Chapman & Hall, 1992, 455 p.
20. *Sutton A.P., Balluffi R. W.* Interfaces in crystalline materials. Oxford: Clarendon press, 1995. 807 p.
21. *Gottstein G., Shvindlerman L.S.* Grain boundary migration in metals. Boca Raton etc.: CRC Press, 1999. 387 p.
22. *Shewmon P.* Recrystallization, Grain Growth and Textures. Am. Soc. Metals, Metals Park, OH, 1966. 165 p.
23. *Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967. 643 с.
24. *Бернштейн М.Л., Займовский В.А.* Введение в теорию дислокаций. М.: Металлургия, 1968. 188 с.
25. *Хирт Дж. П., Лоте Дж.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.)
26. *Грабский М.В.* Структурная сверхпластичность металлов. М.: Металлургия, 1975. 270 с.)
27. *Кайбышев О.А.* Пластичность и сверхпластичность металлов. М.: Металлургия, 1975. 280 с.
28. *Тихонов А.С.* Эффект сверхпластичности металлов и сплавов. М.: Наука, 1978. 141 с.
29. *Горелик С.С.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 568 с.
30. *Новиков И.И., Портной В.К.* Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Металлургия, 1981. 167 с.
31. *Морохов И.Д., Трусов Л.Д., Лаповок В.И.* Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Наука, 1984. 472 с.
32. *Кайбышев О.А.* Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия, 1984. 264 с.
33. *Рыбин В.В.* Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 279 с.
34. *Пуарье Ж.-П.* Ползучесть кристаллов. М.: Мир, 1988. 287 с.)
35. *Иевлев В.М., Трусов Л.Д., Холмянский В.А.* Структурные превращения в тонких пленках. М.: Металлургия, 1988. 326 с.
36. *Morris G.* Mechanical behaviour of nanostructured materials. Zuerich-Uetikon: Trans Tech Publications. 1998. 100 p.
37. *Колобов Ю.Р.* Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1998. 184 с.
38. *Eustatopoulos N., Nicholas M.N., Drevet B.* Wettability at high temperatures. Amsterdam etc.: Pergamon. 1999, 420 p.
39. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
40. *Колобов Ю.Р., Валиев Р.З.* Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.
41. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир 1973. 419 с.)
42. *Dietrich S.* in: "Phase Transitions and Critical Phenomena", edited by C. Domb and J. H.

- Lebowitz. London: Academic Press, 1988. Vol. 12, P. 1–218.
43. *Bollmann W.* Phil. Mag. 1967. Vol. 16, p. 363–381.
  44. *Bollmann W.* Phil. Mag. 1967. Vol. 16, P. 383–399.
  45. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: "Наука", 1977. 831 с.
  46. *Grimmer H.* Acta Cryst. 1974. Vol. A 30, P. 680–680.
  47. *Grimmer H., Bollmann W., Warrington D.T.* Acta Cryst. 1974. Vol. A 30, P. 197–207.
  48. *J. de Physique*, 1975. Vol. 36. C-4-VII. 458 p.
  49. *Fortes M.A.* Phys. stat. sol. 1977. Vol. B 82. P. 377–382.
  50. *Bonnet R., Durand F.* Scripta Met. 1975. Vol. 9. P. 935–939.
  51. *Bonnet R.* Scripta Met. 1976. Vol. 10, P. 801–806.
  52. *Bonnet R., Cousineau E.* Acta Cryst. 1977. Vol. A 33, P. 850–856.
  53. *Рыбин В.В., Перевезенцев В.Н.* ФТТ. 1975, т. 17, С. 3188–3193.
  54. *Андреева А. В., Фионова Л.К.* ФММ. 1977, т. 44, С. 395–400.
  55. *Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С.* ФММ. 1979. т. 48. № 2. С. 297–302.
  56. *Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С.* Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 9. С. 1–14.
  57. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика: Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 476 с.
  58. *Андреев А.Ф.* ЖЭТФ. 1981. т. 80. С. 2042–2052.
  59. *Андреев А.Ф., Косевич Ю.А.* ЖЭТФ. 1982. т. 82. С. 1434–1451.
  60. *Иорданский С.В., Коршунов С.Е., Ларкин И.А.* ЖЭТФ. 1982. т. 83. С. 2110–2120.
  61. *Марченко В.И.* Письма в ЖЭТФ. 1981. т. 33. С. 397–399.
  62. *Cahn J.W.* In: *Johnson W.C., Blakely J.M.* (eds.) Interfacial segregation. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1979. P. 3–23.
  63. *Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.* Физическая химия. М.: Металлургия, 1976. 544 с.
  64. *Cahn J.W.* J. de Physique. 1982. Vol. 43, Suppl. No 12. P. C6-199–C6-213.
  65. *Pelton A.D.* In: *Cahn R.W., Haasen P.* (eds.) Physical metallurgy. Amsterdam: North-Holland, 1983. P. 327–383.
  66. *Herring C.* Phys. Rev. 1951. Vol. 82. P. 87–93.
  67. *Frank F. C.* In: Metals Surfaces: structure energetics and kinetics. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1962. P. 1–15
  68. *Hoffman D.W., Cahn J.W.* Surf. Sci. 1972. Vol. 31. P. 368–388.
  69. *Cahn J.W., Hoffman D.W.* Acta metall. 1974 Vol. 22. P. 1205–1214.
  70. *Mullins W.W.* Phil. Mag. 1961. Vol. 6. P. 1313–1341.
  71. *Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Петелин А.Л., Швиндлерман Л.С.* Металлофизика. 1980. т. 2. С. 83–88.
  72. *Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С.* ФТТ. 1977. т. 19. С. 3511–3516.
  73. *Aristov V.Yu., Kopezky Ch.V., Shvindlerman L.S.* Scripta metall. 1977. Vol. 11. P. 109–111.
  74. *Fridman E.M., Kopezky Ch.V., Shvindlerman L.S.* Z. Metallk. 1975. Vol. 60. P. 533–539.
  75. *Аристов В.Ю., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С.* в кн.: Научные основы материаловедения. М.: Наука, 1981, С. 84–115.
  76. *Straumal B.B., Shvindlerman L.S.* Acta metall. 1985. Vol. 33. P. 1735–1749.
  77. *Страумал Б. Б., Швиндлерман Л. С.* Поверхность 1986. № 10. С. 5–14
  78. *Максимова Е.Л., Страумал Б.Б., Швиндлерман Л.С.* ФТТ. 1986. т. 28. № 10. С. 3059–3065.
  79. *Максимова Е.Л., Страумал Б.Б., Швиндлерман Л.С.* ФММ. 1987. т. 63. № 5. С. 885–892.
  80. *Максимова Е.Л., Рабкин Е.И., Страумал Б.Б., Швиндлерман Л.С.* ФММ. 1987. т. 64, № 3. С. 511–515.
  81. *Maksimova E.L., Shvindlerman L.S., Straumal B.B.* Acta metall. 1988. Vol. 36. P. 1573–

- 1583.
82. *Maksimova E.L., Rabkin E.I., Shvindlerman L.S., Straumal B.B.* metall. 1989. Vol. 37. P. 1995–1998.
  83. *Максимова Е.Л., Страумал Б.Б., Швиндлерман Л.С.* ФММ. 1989. т. 67. С. 959–963.
  84. *Maksimova E.L., Shvindlerman L.S., Straumal B.B.* Acta metall. 1989. Vol. 37. P. 2855–2860.
  85. *Maksimova E.L., Rabkin E.I., Shvindlerman L.S., Straumal B.B.* Def. Diff. Forum. 1990. Vol. 66–69. P. 869–875.
  86. *Gleiter H.* Mater. Sci. Eng. 1982. Vol. 52. P. 91–131.
  87. *Erb U., Gleiter H.* Scripta metall. 1979. Vol. 13. P. 61–64.
  88. *Gleiter H.* Phil. Mag. 1977. Vol. 36. P. 1109–1120.
  89. *Gleiter H.* Radex Rundsch. 1980. Vol. 1. P. 51–60.
  90. *Aleshin A.N., Prokofiev S.I., Shvindlerman L.S.* Scripta metall. 1985. Vol. 19. P. 1135–1140.
  91. *Brandon D.G.* Acta metall. 1966. Vol. 14. P. 1479–1484.
  92. *Meiser H., Gleiter H., Mirwald E.* Scripta metall. 1980. Vol. 14. P. 95–99.
  93. *Wagner W.R., Tan T.Y., Balluffi R.W.* Phil. Mag. 1974. Vol. 29. P. 895–904.
  94. *Balluffi R.W., Komem Y., Schober T.* Surf. Sci. 1972. Vol. 31. P. 68–103.
  95. *Sun C.P., Balluffi R.W.* Phil. Mag. A. 1982. Vol. 46. P. 49–73.
  96. *Clark W.A.T., Smith D.A.* J. Mater. Sci. 1979. Vol. 14. P. 776–788.
  97. *Алешин А.Н., Прокофьев С.И.* В кн.: "Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах" под ред. Б.С.Бокштейна. М.: Металлургия, 1988. С. 213–245.
  98. *Покровский В.Л., Таланов А.Л.* ЖЭТФ. 1978. т. 75. P. 1151–1157.
  99. *Покровский В.Л., Таланов А.Л.* ЖЭТФ. 1980. Vol. 78. P. 269–295.
  100. *Pokrovsky V.L., Talapov A.L.* Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 42. P. 65–67.
  101. *Зисман А.А., Рыбин В.В.* Поверхность, Физика, химия, механика. № 7. 1982. С. 87–90.
  102. *Rapon A.M., Petit M., Silvestre G., Backmann J.J.* Proc. Mater. Res. Soc. Ann. Meet., Boston, MA, 1982, P. 1981.
  103. *Krivanek O.L.* Chem. Scripta. 1978-1979. Vol. 14. P. 213–216.
  104. *Krivanek O.L., Isoda S., Kobayashi K.* Phil. Mag. 1977. Vol. 36. P. 931–940.
  105. *Dingley D.J., Pond R.C.* Acta metall. 1979. Vol. 27. P. 667–682.
  106. *Mori T., Tangri K.* Metall. Trans. A. 1979. Vol. 10. P. 733–740.
  107. *Tan T.Y., Sass S.L., Balluffi R.W.* Phil. Mag. 1975. Vol. 31. P. 575–585.
  108. *Молодов Д.А., Страумал Б.Б., Швиндлерман Л.С.* ФТТ. 1984. т. 26. 1033–1039.
  109. *Straumal B.B., Klinger L.M., Shvindlerman L.S.* Scripta metall. 1983. Vol. 17. P. 275–279.
  110. *Mykura H., Bansal P.S., Lewis M.H.* Phil. Mag. A. 1980. Vol. 42. P. 225–234.
  111. *Прокофьев С.И., Алешин А.Н.* Поверхность, Физика, химия, механика. 1986. № 9. с. 131–139.
  112. *Budke E., Surholt T., Prokofiev S.I., Shvindlerman L.S., Herzig Chr.* Acta mater. 1999. Vol. 47. P. 385–395.
  113. *Hashimoto M., Ishida I., Jamamoto R., Doyama M.* Acta metall. 1981. Vol. 29. P. 617–626.
  114. *Cicotti G., Guillope M., Pontikis V.* Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27. P. 5576–5585.
  115. *Kikuchi R., Cahn J. W.* Phys. Rev. B. Solid State. 1980. Vol. 21. P. 1893–1897.
  116. *Bonnet R.* Ann. Chim. Fr. 1980. Vol. 5. P. 203–225.
  117. *Bristove P.D., Sass S.L.* Acta metall. 1980. Vol. 28. P. 575–588.
  118. *Tan T.Y., Sass S.L., Balluffi R.W.* Phil. Mag. 1975. Vol. 31. P. 575–585.
  119. *Постников В.С., Иевлев В.М., Соловьев К.С., Куцев С.Б.* ФММ. 1976. т. 42. № 2. С. 300–309.



120. *Hasson G., Boos J-Y., Herbeuval I.* Surf. Sci. 1972. Vol. 31. P. 115–121.
121. *Аристов В.Ю., Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С., ФТТ.* 1980. 22. № 6. С. 1817–1824.
122. *Самсонов Г.В.* (ред.) Свойства элементов. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
123. *Winning M., Gottstein G., Shvindlerman L.S.* In: *Sakai T., Suzuki G.* (eds.) Recrystallization and related phenomena. 1999. Sendai: Jap. Inst. Met. P. 451–455.
124. *Winning M., Gottstein G., Shvindlerman L.S.* Acta mater. 2000. Vol. 49. P. 211–219.
125. *Gottstein G., Molodov D. A., Shvindlerman L.S., Srolowitz D.J., Winning M.* Curr. Opinion Solid State Mater. Sci. 2001. Vol. 5. P. 9–14.
126. *Vold C.L., Glicksman M.E.* In: *Hart E.W.* Grain boundary phase transitions. In: *Hu H.* (ed.) The nature and behaviour of grain boundaries. N.-Y., L.: Plenum press, 1972. P. 171–183.
127. *Glicksman M.E., Vold C.L.* Surf. Sci. 1972. Vol. 31. P. 50–55.
128. *Sickafus K., Sass S.L.* J. Vac. Sci. Technol. A. 1985. Vol. 3. P. 1525–1530.
129. *Sickafus K., Sass S.L.* Acta metall. 1987. Vol. 35. P. 69–79.
130. *Lin C.-H., Sass S.L.* Scripta metall. 1988. Vol. 22. P. 735–740.
131. *Eastman J.A., Sass S.L.* J. Amer. Ceramic Soc. 1986. Vol. 69. P. 753–766.
132. *Вульфъ Г.В.* Тр. Варшавск. общ. естествоисп. 1894–1895. Т. 6. вып. 9. С. 7–11.
133. *Вульфъ Г.В.* Изв. Варшавск. ун-та, 1895 (кн. 7–9). 1896 (кн. 1,2). С. 1–120.
134. *Wulff G.* Zeitschrift f. Krystallogr. 1901. Vol. 34. P. 449–530.
135. *Ландау Л.Д.* Собрание трудов 1969. т. 2. М.: Наука. С. 119–125.
136. *Burton W.K., Cabrera N.* Disc. Farady Soc. 1949. Vol. 5. P. 33–48.
137. *Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1951. Vol. A243. P. 299–358.
138. *Чернов А.А.* УФН, 1961. Т. 73. С. 277–331.
139. *Андреев А.Ф.* ЖЭТФ. 1981. Т. 80. С. 2042–2052.
140. *Марченко В.И.* ЖЭТФ. 1981. т. 81. С. 1141–1144.
141. *Landa A., Häkkinen H., Barnett R.N., Wynblatt P., Landman U.* J. Non-Cryst. Solids, 1996. Vol. 205–207. P. 767–771.
142. *Gravil P.A., Holloway S.* Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. P. 11128–11145.
143. *Yoon M., Mochrie S.G.J., Zehner D.M., Watson G.M., Gibbs D.* Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. P. 16702–16720.
144. *Song S., Yoon M., Mochrie S.G.J.* Surf. Sci. 1995. Vol. 334. P. 153–169.
145. *Yoon M., Mochrie S.G.J., Tate M.W., Gruner S.M., Eikenberry E.F.* Surf. Sci. 1998. Vol. 411. P. 70–85.
146. *Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С.* Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 11. С. 50–53.
147. *Косевич В.М., Байзульдин Б.М.* ФММ. 1979. т. 48. № 2. С. 442–445.
148. *Muschik T., Laub W., Finnis M.W., Gust W.* Z. Metallk. 1993. Vol. 84. P. 596–604
149. *Laub A., Oswald A., Muschik T., Gust W., Fournelle R.A.* In: Solid–Solid Phase Transformations. *Johnson W.C. et al.* (eds.), Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 1994. P. 1115–1120.
150. *Muschik T., Laub W., Wolf U., Finnis M.W., Gust W.* Acta metall. mater. 1993. Vol. 41. P. 2163–2171.
151. *Oswald A., Laub W., Gust W., Fournelle R.A.* In: Solid–Solid Phase Transformations. *Johnson W.C. et al.* (eds.), Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 1994. P. 1121–1126.
152. *Barg A., Rabkin E., Gust W.* Acta metall. mater. 1995. Vol. 43. P. 4067–4074.
153. *Krakov W., Smith D. A.* Ultramicroscopy 1987. Vol. 22. P. 47–56.
154. *Hsieh T.E., Balluffi R.W.* Acta metall. 1989. Vol. 37. P. 2133–2139.
155. *Prokofjev S.I.* Def. Diff. Forum. 2001. Vols. 194–199. P. 1141–1146.
156. *Lomer W.M.* Phil. Mag. 1957. Vol. 2. P. 1053–1054.

157. *Herring C.* In: Structure and properties of solid surfaces, *Gomer R., Smith C.S.* (eds.) Chicago: University of Chicago Press. 1953. P. 5–17.
158. *Mullins W.W.* In: Metal surfaces, Metals Park: American Society of Metals. 1962. P. 17–27.
159. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика М: Наука. 1976. С. 163.
160. *Hildebrand F.B.* In: Structure and properties of solid surfaces, *Gomer R., Smith C.S.* (eds.) Chicago: University of Chicago Press. 1953. P. 287–291
161. *Cabrera N.* In: Symposium on properties of surfaces. Philadelphia: ASTM. 1963. Vol. 240. P. 24–31.
162. *Sukhomlin G.D., Andreeva A.V.* phys. stat. sol. (a) 1983. Vol. 78. P. 333–341.
163. *Merkle K.L., Wolf D.* Phil. Mag. A. 1992. Vol. 65. P. 513–530.
164. *Schoellhammer J., Chang L.-S., Rabkin E., Baretzky B., Gust W., Mittemeijer E.J.* Zt. Metallkd. 1999. Vol. 90. P. 687–690.
165. *Forwood C.T., Clarebrough L.M.* Acta metall. 1984. Vol. 32. P. 757–771.
166. *Clarebrough L.M., Forwood C.T.* phys.stat.sol. (a). 1980. Vol. 60. P. 51–57.
167. *Goodhew P.J., Tan T.Y., Balluffi R.W.* Acta Metall. 1978. Vol. 26. P. 557–567.
168. *Pénisson J.M., Dahmen U., Mills M.J.* Phil. Mag. Lett. 1991. Vol. 64. P. 277–283.
169. *Tichelaar F.D., Schapink F.W.* J. Phys. Paris. 1988. Vol. 49 C5. P. 293–298.
170. *Bourret A., Bacmann J.J.* Inst. Phys. Conf. Series. 1985. Vol. 78. P. 337–341.
171. *Ernst F., Finnis M.W., Hoffmann D., Muschik T., Schönberger U., Wolf U.* Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 69. P. 620–623.
172. *Wolf U., Ernst F., Muschik T., Finnis M.W., Fischmeister H.F.* Phil. Mag. A. 1992. Vol. 66. P. 991–999.
173. *Hofmann D., Finnis M.W.* Acta metall. mater. 1994. Vol. 42. P. 3555–3567.
174. *Murr L.E.* Scripta Metall. 1972. Vol. 6. P. 203–208.
175. *Sargent C.M.* Trans. AIME. 1968. Vol. 242. P. 1188–1190.
176. *Straumal B.B., Polyakov S.A., Bischoff E., Gust W., Mittemeijer E.J.* Interface Sci. 2001. Vol. 9. 287–292.
177. *Clarebrough L.M., Forwood C.T.* phys.stat.sol. (a). 1980. Vol. 58. P. 597–607.
178. *Wolf U., Gumbsch P., Ichinose H., Fischmeister H.F.* J. Phys. Colloq. 1990. Vol. 51. C1. P. 359–366.
179. *Ernst F., Finnis M.W., Koch A., Schmidt C., Straumal B., Gust W.* Z. Metallk. 1996. Vol. 87. P. 911–922.
180. *Mullins W.W., Sekerka R.F.* J. Phys. Chem. Solids 1962. Vol. 23. P. 801–806.
181. *Lee S.B., Yoon D.Y., Henry M.F.* Acta mater. 2000. Vol. 48. C. 3071–3080.
182. *Dahmen U., Westmacott K.H.* Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1991. Vol. 229. P. 167–178.
183. *Страумал Б.Б., Сурсаева В.Г., Швиндлерман Л.С.* ФММ, 1980. Т. 49. № 5. С. 1021–1026.
184. *Czubayko U., Sursaeva V.G., Gottstein G., Shvindlerman L.S.* Acta mater. 1998. Vol. 46. P. 5863–5871.
185. *Sursaeva V.G., Czubayko U., Gottstein G., Shvindlerman L.S.* Mater. Sci. Forum. 1999. Vols 294–296. P. 517–520.
186. *Tuflin A.U., Sursaeva V.G., Czubayko U.* Defect Diff. Forum, 2001. Vols 194–199. P. 1253–1258.
187. *Shin K., King A.H.* Phil. Mag. A. 1991. Vol. 63. P. 1023–1033.
188. *Chen F.-R., King A.H.* Acta crystallogr. B. 1987. Vol. 43. P. 416–422.
189. *Классен-Неклюдова М.В.* Механическое двойникование кристаллов. М.: Изд-во АН СССР. С. 57.
190. *Straumal B.B., Sursaeva V.G., Polyakov S.A.* Interface Sci. 2001. Vol. 9. P. 275–280.
191. *Watanabe T., Kimura S.-I., Karasima S.* Phil. Mag. A. 1984. Vol. 49. P. 845–864.

## Оглавление

<b>Предисловие</b>	<b>1</b>
<b>Глава 1. Геометрическая теория структуры границ зерен, термодинамика и классификация фазовых переходов на границах</b>	<b>2</b>
1.1. Геометрическая теория структуры границ зерен и вспомогательные решетки	2
1.2. Нуль-решетка	2
1.3. Решетка совпадающих узлов (PCY)	5
1.4. Полная решетка наложений (ПРН)	7
1.5. Применимость равновесной термодинамики к границам зерен	9
1.6. Термодинамика зернограницных фазовых переходов	11
1.7. Зернограницные фазовые переходы первого рода	16
<b>Глава 2. Фазовые переходы «специальная граница зерен – граница зерен общего типа»</b>	<b>19</b>
2.1. Области существования специальных границ зерен	19
2.2. Анализ экспериментальных данных о специальных и неспециальных границах	20
2.3. Аналогия между границами зерен и адсорбированными слоями на поверхности	23
2.4. Диаграммы существования специальных и неспециальных границ и фазовые переходы на границах	26
2.5. Фазовая диаграмма существования специальных границ зерен $\Sigma 17$ в олове	27
2.6. Фазовый переход "малоугловая граница зерен – высокоугловая граница зерен"	32
<b>Глава 3. Фазовые переходы фасетирования на границах зерен <math>\Sigma 3</math></b>	<b>35</b>
3.1. Введение	35
3.2. Диаграммы Вульфа	36
3.3. Капиллярный вектор $\xi$	43
3.4. Фазовые переходы фасетирования на границах зерен $\Sigma 3$ и $\Sigma 9$ в металлах с г.ц.к.-решеткой	44
3.5. Фазовые переходы фасетирования на двойниковых границах в цинке	54
<b>Список литературы</b>	<b>59</b>

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ  
(Технологический университет)

Б.Б. Страумал

**Фазовые переходы на границах зерен**  
Фасетирование, специальные и неспециальные границы,  
потеря огранки

**Учебное пособие**

---

Москва 2004

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ  
(Технологический университет)

---

Б.Б. Страумал

**Фазовые переходы на границах зерен**  
Фасетирование, специальные и неспециальные границы,  
потеря огранки

**Рекомендовано учебно-методическим объединением по  
образованию в области металлургии в качестве учебного  
пособия для студентов, обучающихся по  
металлургическим и металловедческим специальностям**

**Под редакцией проф. Б.С. Бокштейна**

---

Москва 2004

УДК 539.2/.6

***Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. Фасетирование, специальные и неспециальные границы, потеря огранки. Учебное пособие. – М.: МИСиС, 2004. – 65 с.***

Рекомендовано учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по металлургическим и металловедческим специальностям

Учебное пособие предназначено студентам 5 и 6 курсов. Учебное пособие основано на оригинальных работах, выполненных за последние годы в России и так за рубежом. Оно содержит описание новых закономерностей в области физики твердого тела и материаловедения, а также обширный и важный фактический материал, систематизированный с применением принципиально новых подходов и методов. В учебном пособии приводятся многочисленные фазовые диаграммы и диаграммы Вульфа для зернограницных фазовых переходов фасетирования, огранения – потери огранки, «специальная граница – граница общего типа».

Учебное пособие предназначено для самостоятельной работы студентов специальностей 0708, 0709 и 510400

**СТРАУМАЛ Борис Борисович**

Фазовые переходы на границах зерен.

**Фасетирование, специальные и неспециальные границы,  
потеря огранки.**

**Учебное пособие для самостоятельной работы студентов  
специальностей 0708, 0709 и 510400**

Рецензент профессор, доктор физ.-мат. наук Э.В. Суворов

---

Заказ 112

Объем 65 стр.

Тираж 100 экз.

---

Московский государственный институт стали и сплавов  
19999, Москва, Ленинский пр-т. 4

Отпечатано с готовых оригинал-макетов в ПБОЮЛ Сусяков Д.А.  
129336, Москва, ул. Челюскинская, д. 12