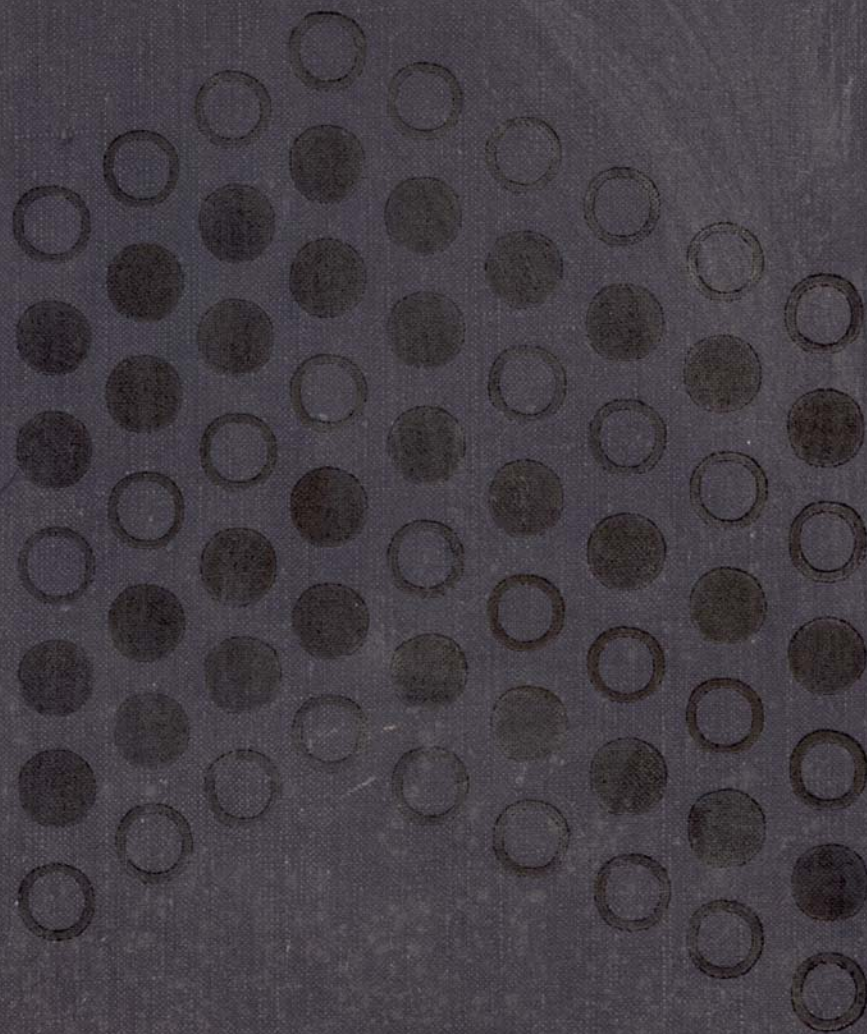


Г. ГЛЕЙТЕР | БОЛЬШЕУГЛОВЫЕ  
Б. ЧАЛМЕРС | ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН



средних значений, относящихся к некой усредненной границе, стали оперировать величинами, соответствующими границе определенного типа с конкретными кристаллографическими параметрами. Исследования индивидуальных (одиночных) границ несравненно сложнее методически, но резко возросшие трудоемкость и длительность эксперимента полностью окупаются информационной ценностью полученных результатов. Успехи физики границ зерен — это прежде всего успех корректно поставленного физического эксперимента.

Во-вторых, следует отметить использование в изучении границ зерен тонких физических методов исследования: электронной и ионной микроскопии, дифракции медленных электронов (ожеспектроскопия), ядерного гамма-резонанса (ЯГР) (эффект Мёсбауэра) и других, а также широкое применение в теоретических расчетах вычислительной техники. Развитие подобных методов применительно к специфике задач границ зерен даст границе возможность (как мы надеемся) ответить на наиболее волнующие исследователей вопросы: каковы ее тонкая структура, локальный химический состав, адсорбционные характеристики и т. п., ответить в мягкой ненавязчивой беседе, а не путем «допроса с пристрастием», каковым, несмотря на большие достижения, все же является метод ионной микроскопии.

И наконец, третьей характерной чертой исследований последних лет является выбор объектов исследования. Сейчас наряду с металлами — исторически традиционным материалом — изучаются полупроводниковые материалы, твердые сплавы, щелочно-галогенидные кристаллы и (даже) молекулярные кристаллы. Последние, в частности, представляются нам весьма перспективными как модельный материал. Благодаря чисто методическим особенностям исследования на молекулярных кристаллах позволяют выделить эффекты, обнаружить которые на металлах с их высокими активностью и температурой эксперимента затруднительно.

Все вышесказанное отнюдь не означает, что изучение поликристаллических объектов традиционными методами утратило свое значение. Но требования, предъявляемые к таким работам, возросли, и простой перечень измеренных параметров в классической схеме эксперимента на поликристаллах никого уже не может удовлетворить. «Каждый век имеет свое средневековье», — писал известный польский поэт Ежи Лец. Вероятно, то же можно сказать и об истории каждой науки. Для физики границ — это период, когда ее рассматривали почти исключительно как часть теории рекристаллизации. Бедная Золушка, «служанка рекристаллизации», так и не смогла решить свою основную задачу — определить свойства границ зерен из характеристик поликристалла. Мы считаем, что в настоящее время есть реальная возможность решить обратную задачу, представляющую больший интерес, —

построить теорию поликристаллических систем, используя известные спектры свойств одиночных границ.

Книга Г. Глейтера и Б. Чалмерса состоит из восьми глав, охватывающих практически все аспекты физики большеугловых границ зерен. Книга посвящена границам зерна в металлах и почти исключительно в металлах с г.ц.к.-структурой.

Библиография книги весьма обширна, но многие исследования не нашли в ней отражения. В значительной мере это вызвано тем, что за время, прошедшее с момента выхода книги, появился ряд публикаций, по-новому освещающих проблему. По отдельным вопросам, затронутым в книге, нам хотелось бы высказать свои замечания. Ниже приводится весьма краткий обзор содержания книги с необходимыми дополнениями.

### *Структура и энергия границ зерен*

В первых двух главах рассматриваются модели строения, результаты измерений и теоретических расчетов энергии большеугловых границ. Авторы с разумным привлечением экспериментальных доказательств подводят читателя к наиболее убедительной, по их мнению, модели, основанной на представлении решетки совпадающих узлов. Важнейшим выводом из этой модели является предсказание существования «особых» (или «специальных») границ — границ, отвечающих разориентациям с большим отношением количества атомов в сверхрешетке совпадающих узлов к количеству атомов в основной решетке. Эксперимент, подтвердив в основных чертах факт наличия специальных границ, в то же время установил и расхождение теории и эксперимента. А именно: характерные свойства особых границ сохранялись и при значительном отклонении разориентации от идеального сопряжения. Дальнейшим развитием модели явилось разработанное Брендоном представление, согласно которому решающим фактором, определяющим свойства большеугловой границы, является ориентация ее к плоскости с низкими индексами, общей для обоих кристаллов. При небольших отклонениях от идеального расположения на границе возможно появление выступов — линейных дефектов, аналогичных дислокациям (принятый в литературе термин — «зернограничные дислокации»). Свойства подобных границ будут непрерывной функцией величины отклонения. Наряду с разработкой теории решетки совпадения [1, 2]<sup>1</sup> в последнее время широко обсуждается проблема зернограничных дислокаций, описывающих периодические дефекты в большеугловых границах [3—12]. Тем не менее в настоящее время нет полной уверенности

<sup>1</sup> См. литературу в конце статьи.

в том, можно ли наблюдаемую на электронно-микроскопической картине большеугловой границы систему дефектов трактовать как зернограничные дислокации.

Экспериментальные работы по измерению энергии большеугловых границ в основном посвящены изучению особых границ и границ, близких к особым. Несмотря на отсутствие новых методических идей (или именно поэтому), уровень исследований весьма высок. Так, в работе [13], в которой исследовалась медь высокой чистоты, показано, что отношение энергии границ частичного сопряжения к поверхностной энергии (плоскость {100}) колеблется в пределах  $(0,21 \div 0,26) \pm 0,01$  в зависимости от степени сопряжения, тогда как для произвольных границ это отношение равнялось  $0,32 \pm 0,01$ . Аналогичный вывод о зависимости энергии большеугловых границ от степени сопряжения и отклонения от идеальной разориентировки, вытекающей из модели совпадающих узлов, сделан в работах [14, 22]. Результаты машинных расчетов [11, 14 — 16] структуры, отвечающей минимуму потенциальной функции, выполненные с использованием различных парных потенциалов атомного взаимодействия, также приводят к выводу о пониженной (по сравнению с произвольными) энергии специальных границ.

Особый интерес представляют пока еще весьма редкие работы по исследованию тонкой структуры большеугловой границы методом ядерного гамма-резонанса (эффект Мёссбауэра) [17, 18]. В работе [17] из анализа мёссбауэровских спектров поглощения атомов  $Fe^{57}$ , введенных диффузионным путем по границам поликристаллического никеля, был сделан вывод о наличии в большеугловых границах двух существенно различных типов мест, причем обращает на себя внимание возможность существования областей почти чистого железа. Авторы интерпретируют этот факт как довод в пользу островковой модели строения большеугловых границ. Последнее нуждается в некотором уточнении, так как к выводу о существенной неоднородности структуры границ приводит большинство моделей.

Весьма любопытные результаты получены при исследовании ЯГР-спектров ядер  $Co^{57}$ , расположенных почти исключительно в межзеренных границах бериллия [18]. Анализ данных опыта показал, что кобальт находится на границах в виде концентрированных скоплений весьма малых размеров. Было доказано, что с понижением температуры эксперимента число «островков», обладающих локальным магнитным моментом, растет.

Дальнейшее развитие подобных исследований представляется нам весьма многообещающим. Существенным достоинством метода ЯГР-спектроскопии является возможность получения количественных характеристик локальных неоднородностей в границе зерна.

### Сегрегация и диффузия по границам зерен

В гл. 3 рассмотрены процессы равновесной (авторы это подчеркивают) адсорбции на границах, именуемой в терминологии зернограничных явлений сегрегацией. Нужно отдать должное авторам: обзор по экспериментальным методам и результатам изучения равновесных сегрегаций на границах сделан исключительно полно. Дан подробный анализ практически всех существующих в настоящее время методов количественного исследования сегрегаций. Наряду с общей характеристикой возможностей каждого метода приводятся результаты работ, выполненные с его помощью. Ограничив обозреваемую область явлений равновесной адсорбции на границах, авторы получили возможность рассматривать наиболее достоверные экспериментальные результаты.

В последнее время появился ряд работ, например [19, 20], авторы которых обсуждают данные экспериментов по равновесной межзеренной сегрегации с позиций полимолекулярной адсорбции. Так, исследовалась [19] равновесная сегрегация олова и серы на границах зерен железа методом оже-спектроскопии. Результаты обрабатывались на основе известного уравнения изотермы БЭТ для многослойной адсорбции на поверхности конденсированных тел. В роли предельной концентрации адсорбированного вещества выступает концентрация насыщенного твердого раствора. Эксперимент показывает хорошее согласие с расчетом. Здесь необходимо сделать несколько замечаний. Во-первых, изотерму БЭТ имеет смысл использовать, когда существует (или предполагается) сильное взаимодействие между адсорбированными атомами в направлении нормали к поверхности адсорбента, приводящее к росту слоев. Во-вторых, применительно к межзеренной границе использование изотерм адсорбции Лангмюра (адсорбция не взаимодействующей между собой примеси на однородной поверхности с ограниченным числом независимых адсорбционных мест), Темкина (адсорбция на однородно-неоднородной поверхности) и т. д. означает, что адсорбция происходит по всей ширине границы, а отнюдь не в мономолекулярном слое [21]. Таким образом, полимолекулярная адсорбция на границе зерна скорее всего должна реализовываться в сплавах, находящихся вблизи границ области гомогенности на фазовых диаграммах равновесия. Системы, изученные в работе [19] ( $Fe - S$ ,  $Fe - Sn$ ), соответствуют указанным критериям.

В гл. 4 рассмотрена диффузия по границам зерен как процесс, определяемый структурой и свойствами границ. Методы расчета изложены весьма кратко. Основной вопрос, обсуждаемый в главе, — зависимость процесса пограничной диффузии от строения большеугловых границ. Авторы располагают достаточно убедительным экспериментальным материалом, говорящим об определяющем влия-

нии ориентационного соотношения и плотности совпадающих узлов на параметры пограничной диффузии. (Работы, появившиеся после выхода книги, подтверждают основную точку зрения авторов.) С достаточной полнотой освещены вопросы диффузии по границам в твердых растворах, влияние полиморфных превращений и механизмы диффузии по границам.

Для полноты картины необходимо упомянуть о весьма интересном явлении, наблюдающемся при пограничной диффузии. Речь идет о резком повышении плотности дислокаций вблизи границы, по которой диффундирует примесь [23—26]. В работах [23, 25] образование дислокаций при диффузии по границам связывается с локальными искажениями в кристаллической решетке, вызванными различием размеров атомов матрицы и примеси. Полученные уравнения качественно описывают процесс. Иную причину возникновения дислокаций при поверхностной диффузии видят авторы работы [24]. По их мнению, энергия поверхностно-активного снижения энергии границы раздела расходуется на создание дислокаций в диффузионной зоне.

Модель пограничной диффузии, предложенная в работе [26], учитывает возникновение эффекта, аналогичного осмотическому. Граница зерна рассматривается как некоторая фаза, отделенная поверхностью раздела от объема зерна. В процессе диффузии распределение примесей между границей и объемом не является термодинамически равновесным, а значительная разница подвижностей атомов в границе и объеме препятствует уходу примеси с границы в зерно. Концентрация примеси в границе, а вместе с ней и свободная энергия системы могли бы уменьшиться при расширении границы за счет объема. Невозможность подобного расширения должна привести в рамках модели к возникновению осмотического давления. Возникающее давление приложено к поверхности, разделяющей объемную и граничную фазы. Оценки показывают, что величины давления достаточны для генерации дислокаций вблизи границы. Отсос примеси с границы при этом может происходить либо диффузионно в объем, насыщенный дислокациями, либо атомы примеси будут переноситься движущимися дислокациями.

Интересные результаты, возможно, находящиеся в связи с развитыми раньше представлениями, получены методом электронно-микроскопической автордиографии. Электронно-микроскопическая автордиография (ЭМАР) является весьма перспективным методом исследования локальных диффузионных процессов, в частности развивающихся по границам зерен [27—29]. Этот метод позволяет одновременно исследовать тонкие детали структуры и распределение в них радиоактивных атомов, сочетая высокую чувствительность методов, использующих радиоактивные изотопы, с хорошим разрешением (около 0,1 мкм).

В работе [29] методом ЭМАР исследовали самодиффузию никеля  $Ni^{63}$  в поликристаллическом никеле технической чистоты, а также после диффузионного насыщения границ зерен примесями в интервале температур 620—1100°C. В области границ зерен концентрация  $Ni^{63}$  существенно выше, чем в объеме. При этом проявленные кристаллы эмульсии, расположение которых соответствует расположению продиффундировавших радиоактивных атомов, локализованы в широкой приграничной области, размер которой составляет несколько микрон. В пределах этой области распределение диффундирующих атомов по нормали к границе приблизительно описывается выражением  $c_x/c_0 = \exp(-kx)$  с коэффициентом  $k = 0,4 \div 0,5 \text{ мкм}^{-1}$ .

#### Плавление границ зерен

Глава 5 знакомит читателя с явлениями плавления границ зерен. Экспериментальные результаты, как и теоретические оценки, здесь весьма противоречивы. До настоящего времени нет единой точки зрения по вопросу о термодинамической возможности плавления границы бикристаллов при температуре более низкой, чем температура плавления зерен. Длительное время энтузиазм экспериментаторов поддерживался аналогией между границей зерна, рассматриваемой как фаза, и частицей малых размеров. При этом упускалось из виду, что наличие границы, если она находится в равновесии с объемом, может лишь понизить температуру плавления всей системы граница — зерно<sup>1</sup>. Это и было убедительно продемонстрировано Шьюмоном [30]. Однако позднее Ли [32] подверг критике аргументы Шьюмона и сделал противоположный вывод.

Глейтер и Чалмерс точку зрения Ли излагают как наиболее достоверную. В работе [31] дан анализ термодинамического цикла, предложенного Ли [32]. По мнению авторов [31] рассматриваемый в [32] переход совершенный кристалл — граница зерна нельзя осуществить обратно путем деформации системы при постоянном давлении. Учет этого обстоятельства, как показано в [31], приводит к заключению о термодинамической невозможности плавления границ зерен при температуре, отличной от температуры плавления кристалла, содержащего эту границу. Равновесные адсорбционные эффекты не изменяют полученный результат.

#### Миграция границ зерен

В гл. 6 дан подробный обзор экспериментальных и теоретических исследований миграции большеугловых границ зерен. Внимание, уделяемое авторами этому вопросу, вполне естественно:

<sup>1</sup> В начале главы авторы подчеркивают, что предметом обсуждения служит явление плавления самой границы, а не снижения точки плавления образца с границей.



миграция границ — классический пример наиболее активного вмешательства межзеренных границ в структуру и свойства поликристаллов. Достаточно сказать, что все успехи последних лет в получении трансформаторной стали с высокими магнитными свойствами определены прогрессом теории рекристаллизации [33, 34].

Существуют два принципиально различных способа изучения движения границ зерен в кристаллах: непосредственное наблюдение за перемещением индивидуальной границы и измерения среднего размера зерна при рекристаллизации. Чисто исторически большинство данных по движению границ получено вторым методом.

Рекристаллизация — сложный процесс, и извлечение параметров, относящихся к определенным этапам его, является трудной и, возможно, неоднозначной задачей. Наиболее надежные данные по подвижности границы могут быть получены при изучении миграции одиночной границы.

Можно сформулировать определенные требования, предъявляемые к постановке исследования миграции границы зерна и обеспечивающие корректность эксперимента и достоверность полученных результатов:

1. Изучение движения одиночной границы, параметры которой известны или определяются в процессе эксперимента. Эти параметры можно условно разделить на «внутренние» и «внешние». «Внутренние» присущи самой границе — тип границы, ее кристаллографические характеристики. «Внешние» определяются свойствами системы — природой и концентрацией примесей, видом и величиной движущей силы процесса миграции и др.

2. Непрерывность фиксации положения границы без принудительной остановки ее.

3. Оптимальный температурный интервал эксперимента.

Вместе с тем одной из основных задач исследования процессов миграции границ является установление связи между структурой и термодинамическими свойствами границы (в частности, ее энергией) и характеристиками подвижности. Поэтому повышенный интерес приобретает изучение границ особого типа (наклона и кручения). Это определяется состоянием теории строения границ: только для границ особого типа могут быть численно реализованы различные модели структуры большеугловых границ. Границы особого типа представляют собой гомологический ряд, который практически полностью можно описать одним параметром — углом разориентировки зерен. Этот ряд интересен и в связи с обсуждаемой в настоящее время проблемой границ частичного сопряжения.

Вероятно, максимальная информация в данной области может быть получена при изучении набора одиночных границ с закономерным изменением какого-либо параметра. Такими парамет-

рами являются угол разориентации (для границ определенного типа), вид и концентрация растворимых примесей.

Перечисленные выше соображения фактически передают принцип построения гл. 6.

В начале главы обсуждаются экспериментальные методы исследования миграции границ. Рассмотрены различные движущие силы процесса и их особенности. В дальнейшем авторы концентрируют свое внимание на связи между структурой границ и их подвижностью. Доминирующим является обсуждение ориентационных зависимостей подвижности большеугловых границ и влияния примесей на процесс миграции.

Анализируются основные физические предпосылки и выводы теорий миграции большеугловых границ. Кратко рассмотрено также взаимодействие движущейся границы с частицами второй фазы.

Материал данной главы требует дополнения работами, появившимися в основном после выхода книги в свет.

В последние годы были разработаны методики исследования подвижности границ зерен при контролируемой [35 — 38] и постоянной [39] движущих силах процесса миграции. (Движущей силой в указанных методах являлась энергия границ.) Миграция границ при контролируемой движущей силе означает, что она меняется по определенному (известному) закону. В работах [35, 37] первоначально плоская граница, образующая острый угол с боковой гранью образца, при миграции искривляется, перемещаясь к центру кривизны, уменьшая тем самым свою площадь и энергию. Возможность определения формы движущейся границы, существенная для указанного метода, в общем случае была показана в работе [40]. Физическим условием, выделяющим однозначное решение, является введенное представление о промежуточном равновесии. Изложенный подход может быть также сформулирован как определение условного экстремума (минимума) функционала, определяющего термодинамический потенциал системы, уравнениями связи для которого являются уравнения движения. Расчет формы границы при ее движении в рассматриваемом методе миграции, проделанный на ЭВМ в приближении теории абсолютных скоростей реакций, показал хорошее согласие с экспериментом.

В работе [39] предложен метод миграции границ зерен с постоянной движущей силой и разработаны пути его реализации. Суть метода — изучение движения полупетли, замыкающей два плоских и параллельных участка границы. Исследования, выполненные на его основе [21, 44, 45], показали высокую эффективность методики.

Использование разработанных методов позволило впервые определить подвижности одиночной большеугловой границы

общего типа целого ряда веществ: NaCl [41], Cd [42], Zn [37].

Все же наибольший интерес представляют, как уже отмечалось, исследования, проведенные для ряда закономерно связанных образцов.

В работе [38] получена ориентационная зависимость подвижности границ наклона  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  в бикристаллах цинка. Интервал углов разориентации  $10 - 90^\circ$ . Показано, что энергия активации подвижности монотонно спадает с ростом угла разориентировки. Не исключая возможности существования границ частичного совпадения для г.п.у.-структур, авторы высказали предположение, что эффекты, вызываемые ими для г.п.у.-решеток, меньше обнаруженных для г.ц.к.-решеток. Непрерывная фиксация положения границы позволила определить кинетические параметры процесса миграции по параметрам отдельного скачка, наблюдаемого в эксперименте. Показано, что игнорирование скачкообразного характера движения границы существенно искажает результаты опыта. Следует согласиться с авторами настоящей книги, что природа скачков до сих пор остается неясной.

В работе [43] сделана попытка определить ориентационную зависимость подвижности границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в меди. К сожалению, малое число экспериментов делает выводы этой работы недостаточно обоснованными.

В работах [44, 45] исследована кинетика движения границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в Al различной чистоты в интервале углов  $10 - 45^\circ$ . Из полученных ориентационных зависимостей основных параметров процесса миграции — подвижности  $A$  и энергии активации  $E$  — для различного содержания растворимых примесей следует: 1) немонотонный характер кривых  $A=A(\varphi)$  и  $E=E(\varphi)$  с максимумами и минимумами, соответственно отвечающими границам частичного сопряжения, наблюдался в очень узком интервале концентраций ( $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$  ат. %); 2) в образцах с пониженной и повышенной концентрацией растворимой примеси подобный характер зависимостей не наблюдался.

В работах [44, 45] предложен механизм движения большеугловой границы; граница рассматривается как динамичное, непрерывно изменяющееся образование, а ее структурные элементы являются потенциальными зародышами перемещения. Разработанная модель позволяет определить основные параметры процесса миграции с учетом кристаллографических особенностей строения границ и межкристаллитной внутренней адсорбции. В частности, рассмотренный выше эффект влияния примесей связывается со структурой границы и ее адсорбционной способностью.

В работах [21, 46] в широком интервале концентраций растворимых примесей ( $4 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2}$  ат. %) изучено поведение большеугловой границы общего типа в Al. Показано наличие трех

концентрационных интервалов с существенно различными параметрами миграции. На первом интервале энергия активации равна примерно половине энергии активации объемной самодиффузии. Вторым интервалом характеризуется линейной зависимостью энергии активации миграции от логарифма концентрации. На третьем концентрационном интервале наблюдается стабилизация (и даже некоторый рост) подвижности границы. Проведенный анализ экспериментальных результатов с учетом различных моделей межкристаллитной внутренней адсорбции приводит к выводу, что согласие эксперимента с теорией наблюдается лишь для адсорбции на однородно-неоднородной поверхности. По мнению авторов, этот факт является доказательством неоднородной структуры большеугловых границ.

В последнее время в ряде работ была обнаружена линейная зависимость энергии активации миграции большеугловых границ от логарифма предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности [45, 47]. Авторы работы [47] связывают это явление с групповым механизмом перехода на основе известной модели Мотта. По нашему мнению, говорить о каких-то доказательствах реальности групповых переходов преждевременно.

Значительное число работ посвящено изучению взаимодействия границ зерен с частицами второй фазы (например, [48—50]). Интерес к этому направлению физики границ зерен стимулируется как внедрением новых видов сплавов, так и развитием способов получения дисперсионно-упрочненных сплавов (например, внутреннего окисления). Работы посвящены как развитию различных моделей взаимодействия границы с включением [49, 50], так и особенности протекания рекристаллизационных процессов в системах с дисперсными частицами [51].

#### *Проскальзывание по границам зерен и внутреннее трение*

В гл. 7 рассмотрены экспериментальные методы и результаты исследования проскальзывания по границам зерен. Обзор исследований дает представление как об истории этого давно известного явления, так и о его сегодняшнем дне. Существенно, что данные, касающиеся бикристаллов и поликристаллов, представлены в различных разделах главы. Подобное разделение следует только приветствовать. К сожалению, в предыдущей главе этого сделано не было, и данные, полученные из рекристаллизационных экспериментов, принимались авторами с той же степенью достоверности, что и измерения на одиночных границах.

Весьма детально разобраны атомные модели процесса зернограницного проскальзывания. Из последних работ по проблеме нам хочется отметить исследования, объясняющие специфические свойства границ при высоких температурах, в том числе и прос-

кальзывание по границам с образованием приграничного дислокационного слоя [52, 53]. Этот слой образуют дислокации, отглатываемые от границы силами изображения, возникающими из-за различной ориентировки зерен. Под действием внешнего напряжения происходит неконсервативное движение дислокаций вблизи границы, являющихся источниками или стоками, что приводит к эффективному проскальзыванию по границам.

В гл. 8 обсуждаются физические предпосылки применения метода внутреннего трения к исследованию границ зерен и освещаются механизмы эффекта. Использование метода наталкивается на ряд трудностей, важнейшими из которых являются сложность и неоднозначность трактовки эксперимента и отсутствие теорий, позволяющих надежно расшифровать полученные результаты [54].

В книге Г. Глейтера и Б. Чалмерса на хорошем научном уровне подробно рассмотрены многие аспекты проблемы большеугловых границ зерен. Не все разделы освещены с одинаковой полнотой, чего, естественно, нельзя ожидать от монографии, охватывающей столь широкий круг вопросов. К несомненным достоинствам обзора следует отнести и четкое выделение авторами нерешенных и спорных вопросов, которых в физике большеугловых границ зерен более чем достаточно.

Книга будет полезна как широкому кругу исследователей, занимающихся вопросами металловедения и физики металлов, так и аспирантам и студентам — старшекурсникам соответствующих специальностей.

Перевод выполнен канд. физ.-мат. наук С. Н. Гориным (гл. 1—4) и канд. физ.-мат. наук В. М. Полововым (гл. 5—8).

Ч. В. Копецкий  
Л. С. Швиндлерман

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fortes M. A., *Phys. Status Sol.*, **54** (8), 311 (1972).
2. Santoro A., Mighell A. D., *Acta Cryst.*, **A29**, 169 (1973).
3. Ishida Y., McLean M., *Phil. Mag.*, **27**, 1126 (1973).
4. Hirth J. P., Balluffi R. W., *Acta Met.*, **21**, 929 (1973).
5. Даринский Б. М., Федоров Ю. А., *ФТТ*, **13**, 1213 (1971).
6. Ramphrey P. H., *Scripta Met.*, **6**, 107 (1972); **7**, 893 (1973).
7. Потапов Л. П., Головин Б. Ф., Ширяев П. П., *ФММ*, **32**, 1114 (1971).
8. Balluffi R. W., Komen Y., Schober T., *Surf. Sci.*, **31**, 68 (1972).
9. Михайловский И. М., *ФТТ*, **14**, 2860 (1972).
10. Smith D. A., *Phil. Mag.*, **27**, 1169 (1973).

11. Hasson C., Biscondi M., Lagarde P., Levy J., Goux C., "Nature and Behav. Grain Boundaries", New York — London, 1972, pp. 3—40.
12. Постников В. С., Иевлев В. М., Соловьев К. С., Золотухин И. В., *ФММ*, **34**, 124 (1974).
13. McLean M., *J. Mater. Sci.*, **8**, 57 (1973).
14. Dimov G., Aust K. T., *Acta Met.*, **22**, № 1, 27 (1974).
15. Weins M. J., *Surf. Sci.*, **31**, 138 (1972).
16. Bruggeman G. A., Bishop G. H., *J. Appl. Phys.*, **44**, 4469 (1973).
17. Бокштейн Б. С., Войтковский Ю. Б., Жуховицкий А. А., Пауткина Г. Н., *ФТТ*, **10**, 3699—3701 (1968).
18. Martin G., *Phys. Stat. Sol.*, (a), **18**, № 2, 683—687 (1973).
19. Seah M. P., Hondros E. D., *Proc. Roy. Soc.*, **335**, № 1601, 191—212 (1973).
20. Seah M. P., Hondros E. D., *Scripta Met.*, **7**, 735 (1973).
21. Fridman E. M., Kopezkii Tsch. V., Shvindlerman L. S., Aristov V. Ju., *Z. T. Metallkde*, **64**, 458 (1973).
22. Авраамов Ю. С., Гвоздев А. Г., Куцак В. М., *ФММ*, **36**, 1108 (1973).
23. Prussin S., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1876 (1961).
24. Криштал М. А., Стрелков В. И., Гончаренко И. А., Сб. «Диффузия в металлах и сплавах», Тульский политехн. институт, 1968, стр. 75.
25. Криштал М. А., *Физ.-хим. мех. матер.*, **5**, № 6, 643 (1969).
26. Бокштейн Б. С., Воробьев Е. М., Клиnger Л. М., Фридман Е. М., Швиндлерман Л. С., *ЖФХ*, XLVII, вып. 1, 145—149 (1973).
27. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Кишкин С. Т., Мороз Л. М., *Докл. АН СССР*, **179**, 36 (1968).
28. Tiner N. A., Gilpin C. V., *Corrosion*, **22**, 271 (1968).
29. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Кишкин С. Т., Мороз Л. М., Нефедов В. Г., в сб. «Процессы диффузии, дефекты структуры и свойства металлов», М., «Металлургия», 1972, стр. 50—60.
30. Shewton P. G., *Acta Met.*, **5**, 335 (1957).
31. Бокштейн Б. С., Клиnger Л. М., Швиндлерман Л. С., *ЖФХ*, XLVIII, вып. 6, 1527 (1974).
32. Li J. C. M., *J. Appl. Phys.*, **32**, 525 (1961).
33. Новиков В. Ю., Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка, 1967, ВИНТИ, М., 1969, стр. 84.
34. Yamamoto Z., Taguchi S., Sakakura A., Nozawa T., *JEEE Trans. Magn.*, **8**, № 3, 677 (1972).
35. Sun R. C., Bauer C. L., *Acta Met.*, **18**, 635 (1970).
36. Антонов А. В., Копецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С., *ФММ*, **32**, вып. 5, 1080 (1971).
37. Antonov A. V., Kopezkii Ch. V., Shvindlerman L. S., Mukovskii Ja. M., *Phys. Stat. Sol.*, (a), **9**, 45 (1972); **10**, 121 (1972).
38. Антонов А. В., Копецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С., Сурсаева В. Г., *Докл. АН СССР*, **213**, 318 (1973).
39. Аристов В. Ю., Фридман Е. М., Швиндлерман Л. С., *ФММ*, **35**, вып. 4, 859 (1973).
40. Антонов А. В., Боглаев Ю. П., Копецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С., *Докл. АН СССР*, **203**, № 2, 320 (1972).
41. Sun R. C., Bauer C. L., *Acta Met.*, **18**, 639 (1970).
42. Grey E. A., Higgins G. T., *Scripta Met.*, **6**, 253 (1972).
43. Viswanathan R., Bauer C. L., *Acta Met.*, **21**, 1099 (1973).
44. Швиндлерман Л. С., Фридман Е. М., *ФТТ*, **15**, 3700 (1973).
45. Фридман Е. М., Копецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С., *ФТТ*, **16**, 1771 (1974).
46. Фридман Е. М., Кинетика движения большеугловых границ различного типа в бикристаллах алюминия, Авторефер. канд. дис., Черноголовка, 1974.
47. Архаров В. И., Крысов В. И., Шунко А. А., *ФММ*, **37**, № 1, 192 (1974).

48. Гегузин Я. Е., Кривоглаз М. А., Движение макроскопических включений в твердых телах, М., «Металлургия», 1971.
49. Серебряков А. В., *ФТТ*, 11, 954 (1969).
50. Serebryakov A. V., Redkova T. M., *Phys. Stat. Sol.*, (a), 5, 105 (1971).
51. Serebryakov A. V., Redkova T. M., Lobanov V. J., *Phys. Stat. Sol.*, (a), 14, 77 (1972).
52. Вершок Б. А., Ройтбурд А. Л., *ФТТ*, 13, 1693 (1971).
53. Ройтбурд А. Л., Вершок Б. А., *ФТТ*, 14, 3324 (1972).
54. Постников В. С., Внутреннее трение в металлах, М., «Металлургия», 1974.

## ГЛАВА I

СТРУКТУРА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ<sup>1</sup>

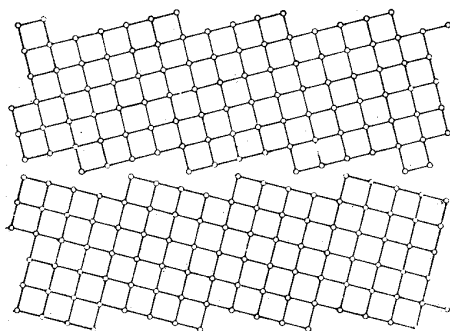
Цель настоящей главы состоит в детальном рассмотрении тех данных, которые позволяют сформулировать модель структуры большеугловых межзеренных границ в металлах. Обсуждение основывается главным образом на экспериментальных результатах, полученных при исследовании металлов с гранцентрированной кубической структурой, однако сходство в поведении границ в металлах с самыми различными структурами заставляет предполагать, что сделанные нами выводы могут иметь общее значение. Мы покажем, что если исходить из существующих экспериментальных и теоретических данных, тогда оказывается допустимой лишь одна модель строения межзеренных границ, которую, однако, можно описывать различными путями; при этом мы постараемся привлечь внимание к тем аспектам имеющихся данных, которые нуждаются в самой тщательной проверке и критической оценке.

Межзеренную границу можно рассматривать как область, в которой осуществляется контакт двух кристаллов, различающихся только ориентацией. Наличие сильного «сцепления» между соприкасающимися кристаллами в поликристаллических телах свидетельствует о том, что между этими кристаллами существует «атомный контакт», т. е. в области их контакта действуют межатомные силы того же рода, что и внутри кристалла.

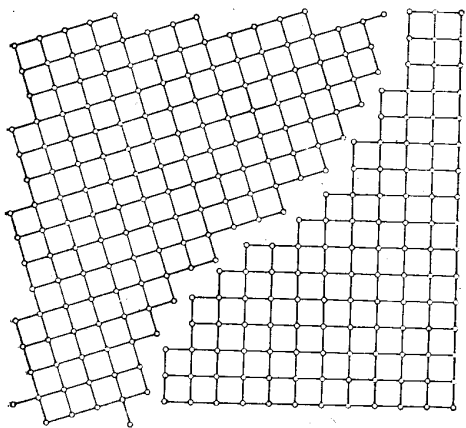
Первое предположение, которое необходимо проверить, состоит в том, что между поверхностями соприкасающихся кристаллов имеется такое точное соответствие, какое только возможно без искажения структуры, и что межатомные силы действуют между поверхностными атомами и в меньшей степени между атомами, расположенными в непосредственной близости от поверхности. На фиг. 1.1 на примере двумерных сеток показано, как может выглядеть такая граница в особом и общем случаях. На этих фигурах оба кристалла представлены в виде квадратных решеток. Вписав окружности в каждый квадрат, мы получим «модель жестких шаров» для одного слоя простого кубического кристалла. Ниже бу-

<sup>1</sup> Термин «межзеренная граница» сохранен нами потому, что его употребление закреплено историей науки. Поскольку «зерна» являются «кристаллами», более точным был бы термин «межкристаллическая граница» или «межкристаллитная граница».

дет показано, что в случае структуры, приведенной на фиг. 1.1, а, довольно большая доля атомов, принадлежащих «поверхности» любого из кристаллов, находится «в контакте» с одним или несколькими атомами другого кристалла; в общем случае фиг. 1.1, б этого нет. Число атомов, контактирующих с атомами второго кристалла, будет еще меньше, если атомные плоскости соприкасающихся



а



б

Фиг. 1.1. Двумерные схемы, иллюстрирующие строение межзеренных границ в случае, когда между кристаллами имеется наилучшее сопряжение, возможное без искажения решеток кристаллов.

а — особый случай: симметричная граница; б — общий случай: искривленная асимметричная граница.

ся кристаллов некопланарны, как это имеет место в самом общем случае.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что по крайней мере в некоторых случаях предел прочности поликристаллических образцов металла на растяжение составляет не менее четверти теоретической прочности совершенного кристалла данного металла. Следовательно, механическая прочность границ в этих случаях также должна быть равна по меньшей мере четверти теоретической прочности кристалла. Аналогичный вывод можно сделать на основании наблюдений длинных скоплений дислокаций у границ зерен. В металлах с низкой энергией дефектов упаковки часто можно наблюдать (с помощью электронной микроскопии) скопления длиной до 100 и более дислокаций. При внешнем напряжении сдвига около  $10 \text{ кгс/мм}^2$  напряжение у головы такого скопления будет близким к теоретическому пределу прочности на сдвиг. Поскольку подобные скопления возникают чаще всего именно у границ, это свидетельствует о том, что материал в области межзеренных границ имеет прочность, сравнимую с прочностью кристалла с совершенной решеткой.

Из сказанного следует, что действительная структура границы не соответствует представлению о простом контакте поверхностей неискаженных кристаллов, за исключением некоторых специальных случаев, когда между ориентациями обоих кристаллов и ориентацией самой границы существует особое соотношение (фиг. 1.1, а). Можно также показать, что в общем случае, т. е. когда лишь для очень немногих граничных атомов одного кристалла ближайшее окружение оказывается «хорошим» и со стороны атомов другого кристалла, свободная энергия границы (которая является мерой отклонения структуры области границы от структуры совершенного кристалла) должна быть намного больше той величины, которую дают измерения (гл. 2). В предельном случае, когда контактирующие атомы отсутствуют вообще, свободная энергия границы должна быть равна удвоенной поверхностной энергии. Прежде всего, следовательно, необходимо рассмотреть, каким образом атомы в приграничной области могут изменять свои положения и занимать позиции, которые обеспечивают увеличение прочности и уменьшение энергии границы (по сравнению с величинами, соответствующими представлению о «жестком» контакте).

Прежде чем перейти к обсуждению различных путей подобной (геометрической) релаксации, мы должны рассмотреть два различных способа, с помощью которых может осуществляться отклонение от совершенной структуры. Один способ — это упругое искажение по приблизительно линейному закону, когда расстояния между атомами изменяются на величину, не превышающую нескольких процентов, соотношение между силой и смещением подчиняется закону Гука, а координата каждого атома остается, по



существо, неизменной в том смысле, что не изменяется число соседей (ближайших, вторых ближайших и т. д.). Второй способ связан с более сильными искажениями: атомы перемещаются в положения, в которых их ближайшее окружение оказывается существенно иным, чем прежде, а отклонения от равновесных межатомных расстояний выходят за пределы применимости закона Гука. Естественно, что между этими двумя случаями нет абсолютно строгой демаркационной линии, и тем не менее их полезно различать.

Эти два возможных варианта эквивалентны двум различным гипотезам. Первая гипотеза состоит в том, что атомы в пограничной области, смещаясь, образуют конфигурацию, в которой увеличение энергии, обусловленное нарушением оптимальной координации (соответствующей координации в совершенном кристалле), компенсируется при высоких температурах соответственно большим возрастанием энтропии. Это эквивалентно утверждению о том, что структура границы подобна структуре жидкости. Устойчивость жидкости (выше точки плавления) является свидетельством термодинамической жизнеспособности такой структуры. Выказывались мнения, что, поскольку жидкость имеет более высокую свободную энергию, чем кристалл, при всех температурах ниже точки плавления, такая структура не может быть стабильной. Это мнение неправильное, так как энергию границы, имеющей структуру жидкого слоя, необходимо сравнивать со свободной энергией не совершенного кристалла, а кристалла, содержащего границу; вопрос, следовательно, состоит в том, большую или меньшую свободную энергию вносит «жидкоподобный» слой в сравнении с другими возможными структурами. Необходимо также заметить, что существование стекол свидетельствует о том, что могут существовать *метастабильные* фазы рассматриваемого типа.

Имеются, однако, две причины, заставляющие отбросить гипотезу о том, что граница представляет собой область материала, находящегося в «стеклообразном» или «жидкоподобном» состоянии. Первая из них связана с термодинамическими соображениями. Если бы граница была «жидкоподобной» или «стеклообразной», она должна была бы иметь такую же свободную энергию, как кристалл при температуре плавления. Энтропия такой границы (при условии ее независимости от температуры) была бы равна  $L/T_M$  в расчете на атом, и избыточная свободная энергия границы была бы пропорциональна  $\Delta T$  — разности между действительной температурой границы и температурой плавления материала  $T_M$  [1]. Свободная энергия в этом случае была бы равна  $L(\Delta T/T_M)$ , где  $L$  — теплота плавления. В случае золота, например, энергия границы была бы равна  $L$  на 1 атом; поскольку (гл. 2) поверхностная свободная энергия границы в золоте равна  $600 \text{ эрг/см}^2$  при  $800^\circ\text{C}$  и

равна 0 при  $1063^\circ\text{C}$ , внутренняя энергия будет около  $2800 \text{ эрг/см}^2$  (свободная энергия при 0 К). В соответствии с этой гипотезой, положив, что избыточная свободная энергия равна  $L = 16,1 \text{ кал/г}$  (это значение скрытой теплоты плавления для золота), мы получим, что толщина жидкоподобного слоя должна быть около 27 атомов.

Имеется несколько причин, не позволяющих принять этот вывод. Во-первых, экспериментальные данные определенно свидетельствуют о том, что свободная энергия не может изменяться с температурой так резко, как этого требует рассматриваемая нами гипотеза (гл. 2). Во-вторых, полученное значение «толщины» границы намного больше, чем дают прямые наблюдения с помощью автоионной микроскопии [2]. В-третьих, атомы, находящиеся «в контакте» с кристаллами или даже только лишь близко расположенные к этим кристаллам, по-видимому, не могут быть настолько свободны, чтобы образовывать структуру, на которую совершенно не влияет структура кристаллов, с которыми они соприкасаются; если бы это было возможно, тогда по обе стороны от границы существовали бы еще границы раздела типа «кристалл — жидкость». Существованию таких слоев можно было бы приписать почти всю свободную энергию границы, равную в случае золота  $\sim 540 \text{ эрг/см}^2$  [3].

Однако наиболее убедительные аргументы против этой гипотезы связаны с диффузией [которая в случае такого строения границ была бы изотропной, что в действительности не наблюдается (гл. 4)] и с зависимостью подвижности границ, их энергии и некоторых других свойств от разориентации зерен и от ориентации самой границы относительно некоторого (например, одинакового для обоих кристаллов) направления (см. соответствующие главы); если бы структура границ была «стеклообразной» или «жидкоподобной», эти свойства были бы одинаковыми для всех границ.

Другая гипотеза заключается в предположении, что «пригонка» кристаллов друг к другу на границе происходит путем отклонения от нормальных позиций в решетке не большинства, а лишь немногих пограничных атомов. В этом случае расположение атомов на границе будет однозначно определенным, а не статистическим, как в случае стеклообразной или жидкоподобной структуры. Пригонка кристаллов друг к другу может осуществляться или целиком за счет перемещения отдельных атомов в позиции, которые обеспечивают минимальную величину свободной энергии границы, или же частично за счет упругого искажения более обширных областей одного или обоих кристаллов, приводящего к перемещению атомов в позиции минимальной энергии. Так как решетка каждого кристалла характеризуется строгой периодичностью и поскольку атомы на границе между соприкасающимися кристал-

лами находятся под воздействием сил, обусловленных обоими кристаллами, расположение этих атомов также должно отличаться периодичностью или, точнее (по сравнению с периодичностью кристаллов), сверхпериодичностью.

Наличие этой периодичности может быть продемонстрировано следующим образом. Наложим мысленно решетки соприкасающихся кристаллов друг на друга и сместим одну из них или обе вместе путем простой трансляции (без поворота) до положения, в котором какой-либо из узлов одной решетки совпадает с узлом другой решетки; тогда в общем случае будет существовать трехмерный ансамбль совпадающих друг с другом точек (узлов), образующих сверхрешетку [6], которую называют *сверхрешеткой* (или просто решеткой) *совпадения*.

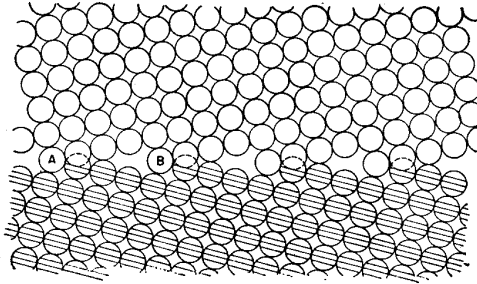
Поскольку ориентационное соотношение между двумя решетками определяется тремя угловыми параметрами, каждый из которых может изменяться непрерывно, имеется бесконечное число возможных сверхрешеток совпадения; размер элементарной «сверхячейки» изменяется от очень маленького (ненамного больше размера элементарной ячейки кристаллов) до бесконечно большого. Мы покажем, что имеет смысл рассматривать только сверхрешетки с относительно небольшими элементарными ячейками.

Если мы примем, что граница — это двумерное сечение сверхрешетки совпадения, тогда она представляет собой двумерную «сверхсетку» совпадающих узлов; это приводит к наличию двумерной периодичности в расположении атомов обоих кристаллов в области контакта и вблизи нее. Следовательно, границу можно рассматривать как состоящую из идентичных «сегментов», каждый из которых представляет собой единичную полоску двумерной периодической структуры. Размер элементарной ячейки «сверхсетки» (т. е. единичного сегмента) зависит не только от размера элементарной «сверхячейки» (и, следовательно, от ориентационного соотношения между кристаллами), но также от наклона границы (boundary inclination), т. е. от ориентации ее относительно сверхрешетки. Эта ориентация определяется двумя угловыми параметрами. Мы покажем, что наибольший интерес должны представлять границы, которые лежат в сравнительно плотно упакованных плоскостях сверхрешетки совпадения.

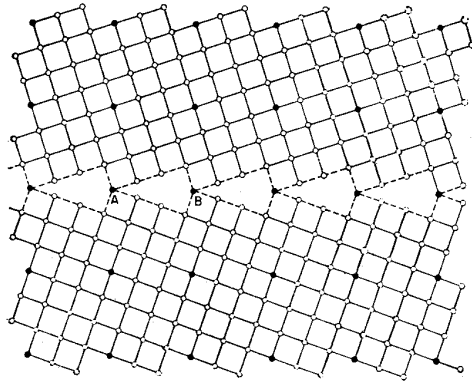
Сегмент конечного размера содержит конечное число атомов, позиции которых под действием соседнего кристалла изменяются по сравнению с совершенным кристаллом; в принципе можно рассчитать конфигурацию, которая отвечает минимуму энергии или минимуму свободной энергии, и таким образом определить наиболее устойчивую структуру границы, которая будет представлять собой конфигурацию, получающуюся в результате периодического повторения такого сегмента.

Теоретические и экспериментальные данные говорят о том, что необходимо рассматривать лишь сравнительно небольшие сегменты. На фиг. 1.2 показан сегмент ( $AB$ ), типичный для упрощенного случая, когда атомные слои в обоих кристаллах копланарны. Соображения общего характера, основанные главным образом на электронной теории, указывают на то, что большая часть атомов будет смещаться «внутри» (т. е. в сторону границы) [4, 5] и что искажения структуры кристаллов будут простираться в стороны от границы («наружу») на расстояния, сравнимые с периодом  $AB$  структуры границы (принцип Сен-Венана). Отсюда следует, что энергия границы (в расчете на единицу площади границы) меньше, когда меньше расстояние  $AB$ , потому что в этом случае меньшее число атомов находится «вне контакта» с атомами прилегающего кристалла.

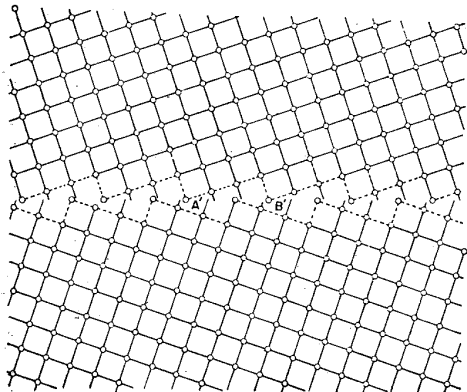
Сначала мы рассмотрим оптимальную структуру границы (соответствующую минимуму ее энергии) для случая, когда взаимная ориентация кристаллов такова, что ячейка сверхрешетки совпадения мала, а граница располагается относительно кристаллов так, что занимает одну из наиболее плотно упакованных плоскостей решетки совпадения. Типичная граница подобного рода показана на фиг. 1.3а. Это 37-градусная граница наклона с осью наклона  $\langle 100 \rangle$  в г.ц.к.-кристалле. Она располагается симметрично относительно обеих решеток и характеризуется периодичностью (в плоскости границы) с периодом  $AB$ . Энергия этой границы может быть минимизирована в две стадии. Первый шаг — это перенос (без вращения) одного кристалла относительно другого из положения, показанное на фиг. 1.3б; в результате такого переноса минимизируется сумма парных взаимодействий в любом из сегментов (например,  $A'B'$ ), равном по размеру сегменту  $AB$  (фиг. 1.3а) [7]. Этот путь можно назвать «жесткой» релаксацией, поскольку каждый атом по-прежнему занимает свой узел в своей собственной решетке. Вторая ступень — это «атомная» релаксация, когда каждый атом перемещается под влиянием всех действующих на него сил, пока не достигнет минимума суммы энергий всех парных взаимодействий. При этом предполагается, что полная энергия есть сумма энергий всех парных взаимодействий, обусловленных центральными силами, и что имеется подходящая потенциальная функция. В первом приближении может быть использован потенциал Морса, обрезанный соответствующим образом, чтобы ограничить число атомов, которые должны быть включены в расчет. Атомная конфигурация, которая отвечает минимальной энергии одного сегмента, будет при периодическом повторении давать структуру всей границы, если ориентационное соотношение между кристаллами и ориентация границы таковы, что все сегменты идентичны. В принципе это имеет место в случае



Фиг. 1.2. Двумерная схема, иллюстрирующая строение границы между двумя «кристаллами из жестких шаров», для случая, когда определенные узлы решеток обоих кристаллов (например, А и В и др.) совпадают друг с другом.

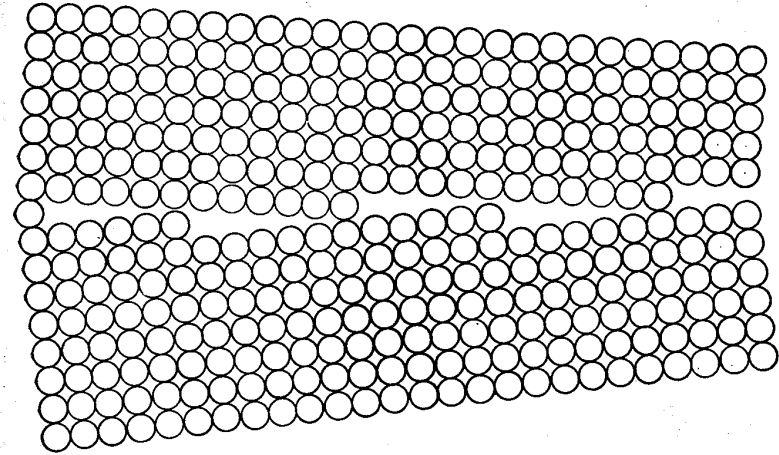


Фиг. 1.3а. Схема 37-градусной границы наклона с осью наклона  $\langle 100 \rangle$  между двумя г.ц.к.-кристаллами. Узлы решетки совпадения выделены черными кружками.



Фиг. 1.3б. Схема границы, показанной на фиг. 1.3а, после смещения кристаллов (без поворота), обеспечивающего более хорошее сопряжение кристаллов.

симметричных границ между кристаллами, взаимно ориентированными таким образом, что вдоль границы наблюдается точное совпадение некоторых атомов, принадлежащих обоим кристаллам. Следует заметить, что на стадии «жесткой релаксации» решетки контактирующих кристаллов занимают такие положения относительно друг друга, что совпадающие узлы отсутствуют вообще.



Фиг. 1.4. Двумерная схема, иллюстрирующая строение границы (между двумя «кристаллами из жестких шаров») с малой плотностью ступеней.

Поэтому, употребляя термин «особое ориентационное соотношение» (coincidence relationship) в тех случаях, когда взаимная ориентация кристаллов такова, что *может существовать решетка совпадения*, необходимо помнить: с одной стороны, это может означать, что действительно существуют совпадающие узлы, с другой стороны, это соотношение может связывать только ориентации кристаллов, но не относиться к позициям атомов. Во всяком случае очевидно, что жесткая релаксация (не сопровождаемая поворотом) не приводит к изменению периода повторяемости границы.

Особому ориентационному соотношению могут соответствовать «ступени» (подобные АВ на фиг. 1.3а и 1.3б) с любым целым числом атомов, и получить эти особые соотношения, естественно, можно и в результате поворота зерен вокруг осей, отвечающих другим направлениям низких индексов.

Если число атомов в «ступеньке» превышает 10, как показано на фиг. 1.4, то границу разумнее представлять в виде строя краевых дислокаций. Экспериментальные данные показывают [8], что

малоугловые границы действительно состоят из ряда индивидуальных (физически различимых) дислокаций. Когда длина ступеньки составляет 6 атомов или меньше<sup>1</sup>, размер элементарной ячейки решетки совпадения мал, а углы разориентации кристаллов, которым соответствуют ступеньки с целым числом атомов (6, 5, 4 и т. д.), различаются достаточно сильно; это приводит к тому, что можно экспериментально отличить такие границы с целым числом атомов между *A* и *B* (фиг. 1.2, 1.3а и 1.3б) от границ, соответствующих углам разориентации, далеким от «особых».

В последующих главах мы покажем, что экспериментальные определения энергии и подвижности границ, а также исследования влияния примесей на эти параметры позволяют провести четкое различие между границами, которые близки к «особым», и теми, которые от них далеки. Экспериментально идентифицируемые «особые границы» — это границы с «длинной» ступенькой в 6 атомов и меньше при «высоте» ступенек в 1 атом. Поскольку все ступеньки в таких границах равны по длине, это означает, что граница имеет периодическое строение, причем период повторяемости вдоль границы равен длине ступенек (или, точнее, расстоянию между краями ступенек), а в глубину — расстоянию между повторяющимися плоскостями кристаллов (например, 2 для плоскостей {100} и {110} и 3 для плоскостей {111} в гранцентрированной кубической структуре). Таким образом, критерием понятия «особые границы» служит малая величина единичного сегмента; характеристической величиной может служить значение 0,4 периода повторяемости на квадрат параметра решетки [7] (приводимые цифры относятся к кристаллам с г.ц.к.-структурой [4, 5]).

В табл. 1.1 приводятся размеры единичных сегментов, выраженные через период решетки *a*, для нескольких различных ориентационных соотношений в г.ц.к.-структуре. Границы, которые при экспериментальных исследованиях (проведенных до разработки рассматриваемой модели) были идентифицированы как «особые», отмечены в таблице звездочкой. Из таблицы видно, что малый размер сегментов, или, что то же самое, высокая плотность совпадающих узлов в границе, не претерпевшей релаксации, действительно может служить критерием «особого» характера границы.

Позднее будет показано, что, хотя при определении размеров единичного сегмента границы мы подразумеваем возможность совпадения узлов решетки, находящихся в контакте кристаллов, при формировании действительной структуры границы факт совпадения или несовпадения узлов не играет существенной роли, поскольку в общем случае энергия границы может снижаться за

<sup>1</sup> Для ступенек длиной от 6 до 10 атомов расстояние между индивидуальными дислокациями настолько мало, что применимость дислокационной модели становится спорной.

Таблица 1.1  
Размеры единичных сегментов структуры некоторых границ наклона (в г.ц.к.-решетке)

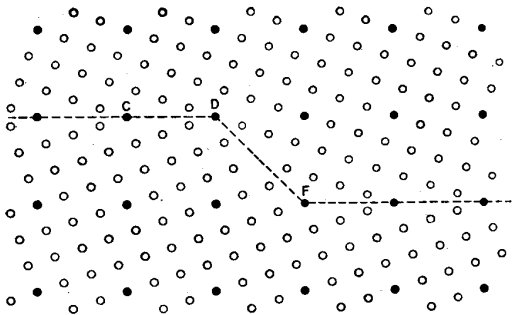
Ось наклона (100)		Ось наклона (110)		Ось наклона (111)	
Угол разориентации кристаллов $\theta$ , град	Величина сегмента, отн. ед. <sup>1</sup>	Угол разориентации кристаллов $\theta$ , град	Величина сегмента, отн. ед. <sup>1</sup>	Угол разориентации кристаллов $\theta$ , град	Величина сегмента, отн. ед. <sup>1</sup>
19	3,3	*17	1,7	*22	1,9
20	5	21	3,3	27	3,1
*22	1,8	23	1,8	32	1,5
25	5	*28	1,1	*38	2,1
28	1,9	35	2,4	*44	2,5
32	3,7	*40	1,5	*60	0,43
*37	1,1	46	2,4		
44	2,8	*51	0,85		
		*55	2,4		

<sup>1</sup> Единицей размера сегмента служит в данном случае  $a^2$ , где *a* — период решетки кристаллов.

счет смещения атомов из положений, отвечающих точному совпадению узлов. Величины энергий, получаемые расчетным путем для границ, претерпевших релаксацию структуры, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Из рассмотренных выше фактов следует, что периодическое повторение небольших одинаковых по структуре сегментов отличает лишь некоторые границы; они характеризуются низкой энергией и высокой подвижностью, которая слабо зависит от наличия примесей. Однако необходимо заметить следующее: экспериментальные данные показывают, что эти специфические свойства не исчезают сразу же, как только взаимная ориентация кристаллов, между которыми образуется граница, отклоняется от идеального «особого ориентационного соотношения», т. е. от такого, которому отвечает геометрически правильная решетка совпадения; эти свойства сохраняются, постепенно изменяясь, при отклонении от идеальных углов вплоть примерно до  $\sim 5^\circ$ . Эти факты можно интерпретировать как означающие, что отклонения от ориентационных соотношений, которым отвечают малые периоды повторяемости, приводят не к резкому изменению структуры границы, а к постепенному их видоизменению. Это видоизменение может происходить путем замены некоторых первоначальных сегментов сегментами, характерными для ближайшей особой границы, в соответствующей пропорции; например, может наблюдаться «подмесь»

сегментов длиной в четыре атома к границе, в которой длина основных ступенек равна пяти атомам. Чтобы поддерживать хорошее сопряжение кристаллов на границе, в некоторых случаях требуется определенная деформация решетки одного или обоих кристаллов. Этим объясняется возрастание энергии границы и усиление взаимодействия с примесями *вне области «ядра границы»*<sup>1</sup>; атомы примеси, располагающиеся в области ядра границы, могут



Фиг. 1.5. «Фасеточная» структура асимметричной границы. Граница состоит из плоских участков («фасеток» *CD* и *DF*), характерных для симметричных границ. Изображенная конфигурация соответствует наличию решетки совпадения; в действительности может наблюдаться релаксация структуры сегментов обоих типов, приводящая к понижению энергии границы (см. фиг. 1.3а и 1.3б).

двигаться относительно легко вместе с границей и, следовательно, сравнительно мало влияют на подвижность границы. Ожидаемая деформация решетки наблюдалась экспериментально с помощью электронной микроскопии [9—11]; расстояния между изображениями напряженных областей хорошо согласуются с предсказаниями теории [11].

Аналогичные изменения структуры границы происходят в тех случаях, когда, например, наблюдается незначительное отклонение от ориентационного соотношения, которое соответствует простому наклону: это приводит к периодическому внедрению в границу сегментов, характерных для границ с другой осью поворота; эти сегменты отвечают различным ориентациям границы при неизменном угле наклона зерен [7]. Граница, которая располагается несимметрично относительно решеток соприкасающихся кристаллов, вообще может состоять из различных сегментов (разных типов и различной протяженности, например *CD* и *DF*)

<sup>1</sup> Понятие *ядро границы* вводится по аналогии с *ядром дислокации* (см. статью Ли [16]). — Прим. перев.

сверхрешетки совпадения, как показано на фиг. 1.5. Конфигурация, изображенная на фиг. 1.5, отвечает точному совпадению узлов соседних кристаллов. Эта конфигурация не может соответствовать действительной структуре границы, поскольку оба типа изображенных сегментов допускают минимизацию энергии границы за счет как «жесткой», так и «атомной» релаксаций. Энергия такой границы оказывается слегка повышенной по сравнению с энергией симметричной границы вследствие возникновения вращательного момента (гл. 2).

У нас нет никаких оснований предполагать, что действительная структура границ должна точно совпадать с предлагаемой идеальной моделью. Существуют по крайней мере три основных типа несовершенств, которые могут вызывать отклонения от геометрической правильности.

а) *Вакансии*. Некоторые атомы в структуре границы могут отсутствовать. Это может быть или связано с условиями термодинамического равновесия (тогда повышение энергии компенсируется отрицательным вкладом энтропии), или обусловлено стоком избытка вакансий, имеющегося в кристаллах, в область границы, где их энергия оказывается пониженной. Вакансии могут, вероятно, довольно свободно перемещаться в области границы; если вакансии присутствуют в избытке (по сравнению с равновесной концентрацией), то они станут или конденсироваться с образованием пустот, или уходить из области границы, или перераспределяться таким образом, что кристаллы будут сдвигаться навстречу друг другу. Однако все эти процессы связаны с диффузией и поэтому не могут происходить столько-нибудь быстро.

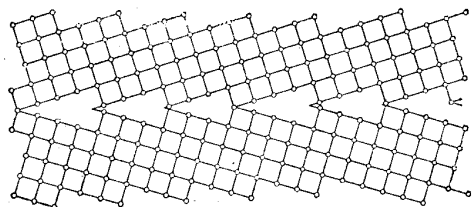
б) *Примеси*. Все те соображения, которые относятся к поведению примесей (как замещения, так и внедрения) в кристаллах, применимы с соответствующими поправками и к их поведению в области границ зерен.

в) *Несопряженности (disjunctions)*. Этот термин вводится для описания несовершенств, которые имеют некоторые (но не все) характеристики, свойственные дислокациям. Несопряженность — это конфигурация, в которой длина ступеней по разные стороны от границы не одинакова. Такие конфигурации могут быть двух типов. На фиг. 1.6а показан случай, когда с одной стороны имеется лишняя (по сравнению с другой стороной) плоскость. Это вызывает деформацию, потому что соотношение соприкасающихся решеток оказывается различным по разные стороны от границы. Другой случай (фиг. 1.6б) — когда число ступеней различно, хотя число атомных плоскостей одинаково. Эта конфигурация также приводит в возникновению деформации, потому что оказывается нарушенным локальное оптимальное соотношение.

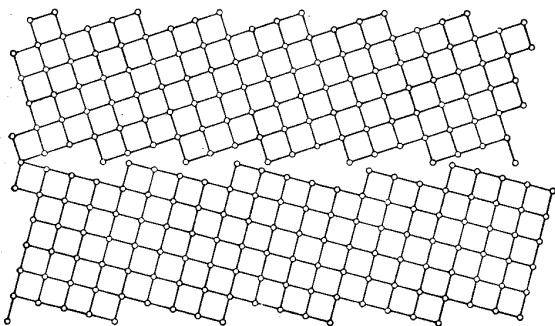
Можно показать, что в пределах каждого сегмента имеется участок, на котором наблюдается сравнительно хорошее сопряже-



ние, и участок, где сопряжение оказывается плохим. Отсюда следует, что с данной моделью совместимо представление границы в виде чередующихся областей или островков хорошего и плохого сопряжения [1, 12—14], хотя к этой категории моделей можно



Фиг. 1.6а. Несопряженности в межзеренной границе, обусловленные неравной длиной ступеней на поверхности соприкасающихся кристаллов.



Фиг. 1.6б. Несопряженности в межзеренной границе, обусловленные тем фактом, что число ступеней со стороны каждого кристалла различно, хотя число плоскостей решетки, обрывающихся на границе, одинаково.

отнести также множество других периодических структур. Ясно также, что избыточный объем, связанный с границей (избыточный по сравнению с областью совершенного кристалла, содержащей такое же число атомов), не распределен равномерно по всей границе, а концентрируется в отдельных участках сегментов. Эта модель, следовательно, совместима также с представлением границы в виде области, которая характеризуется высокой концентрацией вакансий, конденсирующихся с образованием периодической структуры [14], хотя граница и не может возникнуть в монокристалле за счет одной только конденсации вакансий. Эти два способа описания (на основе хорошего и плохого сопряжения и на основе

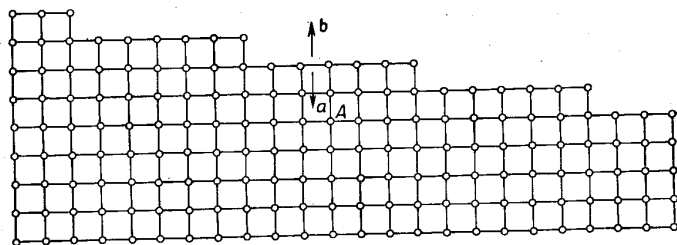
конденсации вакансий) являются, следовательно, более общими, чем способ, рассмотренный выше. Те предсказания, которые могут быть сделаны на основе этих моделей, должны быть применимы и к рассматриваемой модели, однако они не дают возможности провести различие между разными моделями в случае «упорядоченных» границ.

Вариантом, в какой-то степени противоположным рассматриваемой модели, будет модель, в которой каждому углу разориентации зерен и каждой ориентации границы соответствует своя собственная структура, связанная с величиной периода повторяемости границы, который для большинства углов оказывается очень большим. Не ясно, однако, каким образом на основе такой модели можно объяснить регулярное изменение свойств границ при отклонении величин углов разориентации зерен от «особых» значений.

Многое было написано о границе как строе дислокаций [15, 16]; для малоугловых границ геометрическое описание на основе дислокационной модели определенно имеет реальный физический смысл [8, 17, 18]. Дислокации в таких границах существуют раздельно, т. е. между ними имеются области «нормального» кристалла. Свойства таких границ можно, следовательно, рассчитать с помощью дислокационной теории на основе линейной теории упругости [14]; при этом получается довольно хорошее согласие с экспериментальными данными. Однако физическая обоснованность дислокационной модели при больших углах наклона находится под серьезным сомнением, потому что поле напряжений дислокации можно считать известным только в том случае, когда дислокация окружена нормальным (т. е. только упруго деформированным) материалом, и потому, что близкое соседство или перекрытие ядер дислокаций приводит к изменениям их структуры и энергии, которые пока мы не умеем предсказывать.

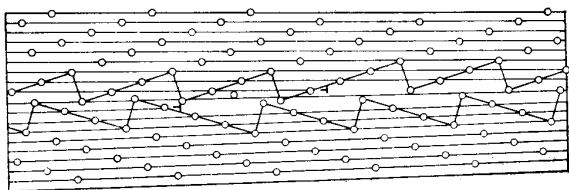
В качестве аргумента в пользу представления большеугловой границы наклона в виде стенки дислокаций был выдвинут тот факт, что такая граница служит местом обрыва плоскостей решетки. Этот аргумент, конечно, справедлив в какой-то мере, но не безусловно: атомные плоскости обрываются и на свободной поверхности кристалла (фиг. 1.7), однако это еще не дает основания рассматривать такую поверхность как стенку дислокаций и рассчитывать энергию деформации или конфигурацию атомов вблизи этой поверхности с помощью дислокационной теории. Причина заключается в том, что свойства дислокаций требуют, чтобы любой атом, находящийся вне ядра дислокации, например *A*, испытывал давление со стороны континуума решетки как в направлении *a* (фиг. 1.7), так и в направлении *b*. Это равносильно утверждению, что дислокационное описание может быть использовано только в тех случаях, когда решетки по обе стороны от граничной плоскости когерентны

друг с другом; в противном случае релаксация деформации, связанной с дислокацией, может быть достигнута почти полностью за счет соответствующих регулировок формы поверхностей.



Фиг. 1.7. Схема расположения атомов у свободной поверхности «кристалла из жестких шаров».

Состояние, близкое к когерентности, может быть достигнуто в случае рассмотренных нами выше большеугловых границ с периодической структурой, состоящей из одинаковых (одного или нескольких типов) сегментов. В этом случае эквивалентом когерентности служит давление, оказываемое на решетки граничащих кристаллов областями «хорошего сопряжения». Нарушение правильного характера этой сильно напряженной структуры за счет внедрения «сегментов несопряженности» можно с успехом описывать на основе дислокационной модели; геометрическое обоснование этого показано на фиг. 1.8; «вектор Бюргерса» в общем случае



Фиг. 1.8. Дислокационное представление «сегмента несопряженности», внедряющегося в периодическую структуру границы.

не является вектором трансляции решетки; обычно он равен межплоскостному расстоянию, отвечающему соответствующим плоскостям с высокими индексами. Поле напряжений, обусловленное такими «дислокациями», наблюдалось в электронном микроскопе [9—11].

В настоящее время отсутствуют прямые доказательства того, что рассмотренная выше модель представляет реальную структу-

ру межзеренной границы; однако на ее основе можно получить качественное объяснение некоторых озадачивающих явлений, в частности некоторых свойств «особых» (и близких к ним) границ и сильного влияния примесей на ориентационную зависимость некоторых свойств границ; кроме того, она предсказывает непрерывное изменение свойств при переходе от малоугловых к большеугловым границам и объясняет анизотропию диффузии в случае большеугловых границ наклона. Ниже мы покажем, что эту модель можно рассматривать как наиболее удачное усовершенствование двух ранее развитых моделей, которое привело к некоторым подтверждаемым на опыте предсказаниям.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mott N. F., *Proc. Phys. Soc.*, **60**, 391 (1948).
2. Brandon D. G., Ralph B., Ranganathan S., Wald M. S., *Acta Met.*, **12**, 813 (1964).
3. Miller W. A., Chadwick G. A., *Acta Met.*, **15**, 607 (1967).
4. Weins M., Gleiter H., Chalmers B., *J. Appl. Phys.*, **42**, 2639 (1971).
5. Weins M., Gleiter H., Chalmers B., *Scripta Met.*, **4**, 235 (1970); **3**, 601 (1969).
6. Bollmann W., *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer, Berlin, 1970.
7. Chalmers B., Gleiter H., *Phil. Mag.*, в печати.
8. Amelinckx S., Dekeyser W., *Solid State Physics*, **8**, 325 (1959).
9. Levi J., *Phys. Stat. Sol.*, **31**, 193 (1963).
10. Schober T., Balluffi R. W., *Phil. Mag.*, **21**, 109 (1970).
11. Schober T., *Phil. Mag.*, **22**, 1063 (1970).
12. Andrade E. N. da C., Aboav D. A., *Proc. Roy. Soc. A*, **291**, 18 (1966).
13. Smoluchowski R., *Phys. Rev.*, **83**, 69 (1951).
14. Gifkins R. C., *Mat. Sci. and Eng.*, **2**, 181 (1967).
15. Read W. T., Shockley W., *Phys. Rev.*, **78**, 275 (1950).
16. Li J. C. M., *J. Appl. Phys.*, **32**, 525 (1961).
17. Bragg W. L., *Proc. Phys. Soc.*, **52**, 54 (1940).
18. Burgers M. J., *Proc. Phys. Soc.*, **52**, 23 (1940).

2.1. Введение

Энергия межзеренной границы  $\epsilon$  определяется как свободная энергия, приходящаяся на единицу площади граничной поверхности. Поскольку межзеренная граница представляет собой поверхность раздела между двумя монокристаллами различной ориентации, большая часть атомов на границе смещена из позиций, которые они обычно занимают в совершенной кристаллической решетке. Следовательно, их свободная энергия выше, чем у атомов неискаженной кристаллической решетки (это следует из представления кристалла как упорядоченного ансамбля атомов, имеющего наименьшую возможную энергию). Концепция энергии межзеренной границы основывается на представлении самой границы как области, с которой связано определенное количество свободной энергии, обусловленное смещениями всех атомов, относящихся к этой области. Во многих случаях удобно рассматривать границу как поверхность, обладающую определенным удельным поверхностным натяжением. По аналогии с обычным определением поверхностного натяжения поверхностное натяжение межзеренной границы (или просто граничное натяжение)  $\gamma$  определяется как обратимая работа образования единичной площади  $A$  границы. Все другие переменные при этом считаются постоянными. Таким образом,  $\gamma = \delta F / \delta A$ , где  $\delta F$  — свободная энергия, отвечающая площади  $\delta A$  границы. В общем случае  $\gamma$  не равна энергии границы  $\epsilon$ . Это следует из общей концепции поверхностных натяжений и поверхностных энергий. Различные определения обычных поверхностных натяжений были рассмотрены Маллинзом [1]. В общем случае  $\gamma$  зависит как от ориентационного соотношения между зернами (которое характеризуется тремя параметрами), так и от ориентации самой границы<sup>1</sup> (характеризуется двумя параметрами) [2].

Поскольку экспериментальные данные, приводимые в настоящей главе, требуют в ряде случаев обсуждения методик эксперимента, использованных для их получения, сначала мы кратко рассмотрим экспериментальные методы, применяемые в настоящее время для измерения энергии межзеренных границ. Желающие

<sup>1</sup> Ориентация границы определяется величиной угла между плоскостью, касательной к границе, и некоторым фиксированным направлением.

более детально ознакомиться с этими методами могут обратиться к более ранним обзорам по границам зерен [3, 4] или к оригинальным статьям, цитируемым в нашем тексте и в этих обзорах.

2.2. Равновесие между поверхностями раздела

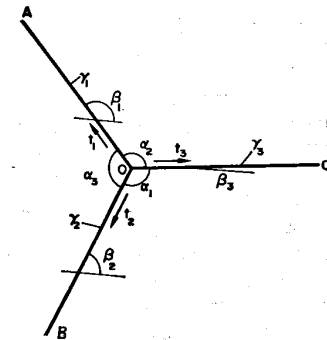
Чалмерс [5, 6] и Смит [7] первыми указали на возможность сравнения удельных свободных энергий различных межзеренных границ в одном и том же образце путем измерения равновесных углов между тремя границами, которые пересекаются вдоль одной линии. Было показано, что при условии независимости энергии границы от ее ориентации к стыку трех границ применимо соотношение, получаемое из анализа элементарного треугольника сил. Вскоре после этого Херринг [8] обобщил этот подход, распространив его на случай поверхностей раздела, энергия которых зависит от ориентации, и вывел условие, соответствующее абсолютному минимуму полной поверхностной энергии относительно любых возможных смещений стыка. Он показал, что равновесие стыка трех границ (фиг. 2.1) выражается уравнением

$$\sum_i \left[ \gamma_i \mathbf{t}_i + (\mathbf{t}_i \times \mathbf{s}) \frac{\partial \gamma_i}{\partial \beta_i} \right] = 0, \quad (1)$$

где  $\mathbf{s} = \mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2$ . Здесь, как показано на фиг. 2.1,  $\mathbf{t}_i$  — векторы, лежащие в плоскости соответствующих границ перпендикулярно вектору  $\mathbf{s}$ , который лежит вдоль линии пересечения трех границ и перпендикулярен плоскости чертежа. Углы  $\beta_i$  характеризуют ориентацию границ;  $\partial \gamma_i / \partial \beta_i$  — члены, связанные с наличием вращающего момента, обусловленного зависимостью энергии границы от ее ориентации (вращающий момент можно рассматривать как пару сил, действующих в направлении, перпендикулярном границе, и стремящихся повернуть границу в положение, которое отвечает минимуму свободной энергии).

Когда эти члены, обусловленные вращающим моментом, пренебрежимо малы, равновесные значения углов связаны с поверхностными натяжениями границ следующим хорошо известным [3, 7, 9] выражением:

$$\frac{\gamma_1}{\sin \alpha_1} = \frac{\gamma_2}{\sin \alpha_2} = \frac{\gamma_3}{\sin \alpha_3}. \quad (2)$$



Фиг. 2.1. Стык трех границ A, B и C в равновесном положении.

Обсуждаемые ниже эксперименты свидетельствуют о том, что вращающие моменты во многих случаях действительно пренебрежимо малы, за исключением тех случаев, когда ориентационное соотношение между зернами близко к особому. Измерения вращающих моментов связаны с некоторыми трудностями, потому что необходимо определить шесть неизвестных ( $\gamma_i$  и  $\partial\gamma_i/\partial\beta_i$ ), имея только три уравнения — три компонента уравнения (1). Поэтому решение уравнения (1) требует введения некоторых упрощений или принятия предположений, которые часто оказываются неправильными. Недавно были предложены [10, 11] самосогласованные приближенные методы решения уравнения (1) без упрощающих предположений. Это возможно потому, что  $\gamma_i$  и  $\partial\gamma_i/\partial\beta_i$  не полностью независимы.

Применение уравнений (1) и (2) для расчетов поверхностных натяжений основывается на предположении, что границы достигли равновесного положения до того, как были произведены измерения углов. Чтобы проверить правомерность этого предположения, было проведено несколько специальных опытов. Ауст и Чалмерс [12] отжигали трикристалл олова, в котором имелся тройной стык в неравновесном состоянии. Они наблюдали изменение со временем одного из углов и перемещение самого тройного стыка. Угол быстро изменялся от первоначальной величины до некоторого постоянного значения, и в течение этого периода, когда угол оставался постоянным, скорость движения точки тройного стыка уменьшалась от сравнительно большой до все более малой.

Аналогичные результаты были получены [13] в случае свинца, подвергнутого зонной очистке, и свинца, содержащего контролируемые количества примесей меди и золота. Оба эти наблюдения позволяют предполагать, что в пределах экспериментальной ошибки наблюдаемые величины углов представляют равновесные значения.

Важно отметить, что уравнение (1) применимо лишь в том случае, если смещение точки  $O$  (фиг. 2.1) изменяет энергию системы за счет одного только изменения энергии границ. В общем случае это несправедливо для систем (кристаллов) в полях механических напряжений, магнитных, электрических и других полях. Вследствие анизотропии кристалла энергия системы, находящейся в каком-либо поле, изменяется, если одно зерно увеличивает свой объем за счет остальных. Этот эффект проявляется, например, в опытах Маллинза и др. [14, 15] по влиянию магнитного поля на рост зерен в висмуте и в изменении двугранного угла, наблюдаемом при выделении свинца по границам зерен в никеле, когда к кристаллу никеля приложено механическое напряжение [16].

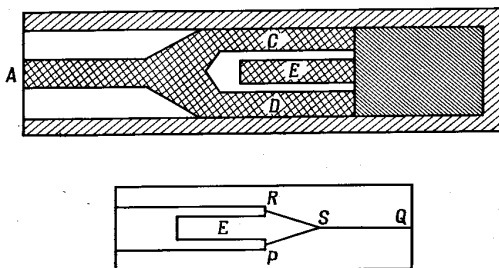
### 2.3. Экспериментальные методы определения энергии границ

Существует несколько методов измерения энергии границ. Все они основываются на наблюдениях равновесия в системе трех границ раздела и на применении уравнения (1) или (2). Друг от друга различные методы отличаются по существу только методикой проведения наблюдений. Чтобы быть уверенным в том, что наблюдаемые углы между тремя границами являются действительно равновесными углами, необходимо использовать образцы, в которых линия стыка границ проходит перпендикулярно поверхности кристалла. Это условие выполняется в образцах, представляющих собой сравнительно тонкие трикристаллы, в которых границы зерен проходят перпендикулярно фронтальной поверхности. Дунн и др. [17 — 19] получали тонкие трикристаллы Fe + 3,5% Si методом деформационного отжига. К кристаллу прикладывается критическое напряжение, после чего производится локальный отжиг; при этом в кристалле остается несколько больших зерен. Выбирают три таких зерна и практически полностью изолируют их от остальной части образца путем удаления почти всего окружающего их материала, так что между ними и лентой образца остается лишь тонкая шейка. Затем устанавливается требуемая ориентация сгибанием или закручиванием шейки и производится отжиг в печи с очень крутым градиентом температуры. При этом происходит рекристаллизация и зерна по очереди прорастают из затравки через шейку в тело образца, сохраняя свою ориентацию. С помощью этого метода были выращены две серии трикристаллов: в одной серии поверхности образцов были перпендикулярны направлению [100], общему для всех трех кристаллов, во второй общим направлением, перпендикулярным поверхности, было [110].

Чалмерс и Ауст [5, 12, 20] получали трикристаллы металлов путем контролируемой кристаллизации расплава. Вначале выращивается монокристалл с помощью обычного метода, который состоит в медленном перемещении контейнера с расплавом через печь, по длине которой имеется температурный градиент. Затем, используя полученный монокристалл в качестве затравки, выращивают еще один монокристалл в лодочке, конструкция которой показана на фиг. 2.2. После того как устанавливается устойчивый рост нового кристалла от частично оплавленной затравки  $A$ , новый кристалл принуждают разделиться на две ветви  $C$  и  $D$ , так что кристалл приобретает форму камертона, рогами которого являются эти ветви. Сгибаемая или закручиваемая ветви  $C$  и  $D$  или только одну из них, получают необходимое ориентационное соотношение между будущими зернами-соседями. Затем между ветвями этого бикристалла вставляется имеющий соответствующую ориентацию третий, затравочный кристалл  $E$ , в правую часть лодочки

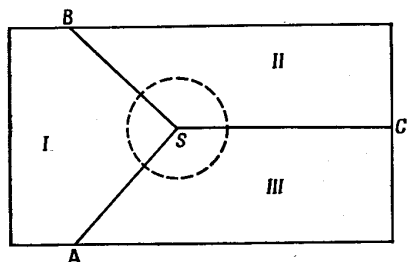
заливается жидкий металл и проводится направленная (слева направо) кристаллизация расплава. В результате получается трикристалл с границами  $RS$ ,  $SQ$  и  $SP$ .

Этот метод используется, кроме того, в несколько видоизмененной форме [13]: трикристалл можно получить плавлением трех



Фиг. 2.2. Схема лодочки для получения из расплава трикристаллов с контролируемой ориентацией [20].

монокристаллов ( $I$ ,  $II$  и  $III$  на фиг. 2.3) в непосредственной окрестности точки  $S$  (обведенной на фиг. 2.3 пунктирной окружностью). После затвердевания расплавленной области получается



Фиг. 2.3. Выращивание трикристаллов путем локального расплавления трех монокристаллов ( $I$ ,  $II$  и  $III$ ) на участке, выделенном пунктирной линией.

трикристалл. Преимущество этого метода состоит в том, что он всегда дает трикристалл — в силу геометрической необходимости, тогда как при использовании описанного перед ним метода может получиться и бикристалл или монокристалл, если, например, две границы  $RS$  и  $PS$  (фиг. 2.2) будут не сходиться во время затвердевания, а расходятся или идти параллельно друг другу. Основным недостатком всех описанных выше методов в том, что стик границ в полученном трикри-

сталле может находиться в далеко не равновесном состоянии. Чтобы достигнуть равновесия, обычно требуется проводить продолжительный отжиг.

Трикристаллические образцы столбчатой формы [21, 22], в которых границы очень близки к равновесному положению, можно получить с помощью метода Киропулоса. В этом методе произ-

водится вертикальное вытягивание трикристалла из расплава с использованием трех длинных, параллельно расположенных затравок (имеющих соответствующие ориентации), которые вначале погружаются в расплав и частично оплавляются. Ориентация затравок может быть установлена очень точно; в процессе совместного роста трех кристаллов границы их постепенно занимают равновесное положение, соответствующее выбранным ориентациям затравок.

Трикристаллы можно также получать спеканием трех монокристаллов подходящей ориентации и формы. Этот метод было успешно использован для получения трикристаллов  $Ag$  [23] и  $NaCl$  [24]. Если поверхности монокристаллов очень чистые, то получающиеся границы имеют такие же ориентации, как и границы в кристаллах, выращиваемых из расплава [23].

Фуллман [25] и Гесс [26] использовали для измерения энергии границ поликристаллические образцы. Они измеряли углы между следами границ<sup>1</sup> в тройных стыках на поверхности крупнозернистых образцов, выбирая для этого стыки зерен подходящей ориентации. Направление линии стыка относительно поверхности образца определялось или по относительному положению точек стыка на противоположных поверхностях тонкого образца, или по величине относительного смещения точки стыка после снятия тонкого слоя с наблюдаемой поверхности.

Фридель и др. [27] использовали следующую методику. Они исследовали прокатанный алюминий высокой чистоты. Применялись тонкие листы (толщиной 0,8 мм), в которых можно было найти стыки трех границ, перпендикулярных поверхности. Материал отжигался при 640°C и исследовалось поведение зерен через 1, 8 и 15 дней. Текстура, получаемая после 8 дней отжига, была практически такой же, как после самого длительного отжига. Проводился детальный статистический анализ текстуры рекристаллизации. Ориентации зерен определялись по лауэграммам и оптическими методами. Из наблюдаемых положений плоскостей границ и из величин двугранных углов рассчитывались относительные энергии границ и делались выводы относительно зависимости энергии границ от ориентации границ и от ориентационного соотношения между зернами. Результаты, полученные этим методом, мы обсудим позднее.

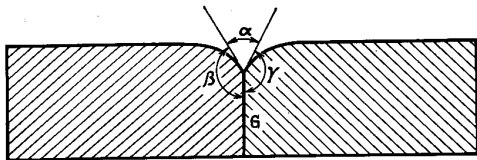
Гринаф и Кинг [28] сравнивали энергию границ с поверхностной энергией кристалла. Бикристаллические образцы готовились путем направленной кристаллизации расплавленного металла с использованием двух затравок необходимой ориентации. Граница между кристаллами была перпендикулярна плоской поверхности образца (фиг. 2.4). Затем кристаллы подвергались продолжи-

<sup>1</sup> Так называемые двугранные углы.



тельному термическому травлению, в процессе которого поверхность приобретала равновесную форму. Под действием граничного натяжения на поверхности в месте выхода границы образуется канавка. В равновесных условиях величины углов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  (фиг. 2.4) соответствуют относительным величинам энергий свободной поверхности и границы [28, 29].

Обычно принимается, что поверхностная энергия изотропна, так что образующиеся канавки имеют симметричную форму. Однако во многих сообщениях говорится об отклонении от симметрии.



Фиг. 2.4. Схематическое изображение сечения бикристалла, используемого для сравнения поверхностной энергии кристалла с энергией межзеренной границы  $G$ .

Точность методов, в которых для оценки энергии границы используется образование канавок термического травления, зависит главным образом от точности измерения двугранного угла  $\alpha$  у дна канавки. Этот угол может быть определен путем прямого измерения на сечении, перпендикулярном поверхности, на которую выходит канавка.

Если производить сечение образца нежелательно, можно применять оптические методы [28]. В этих методах обычно используется гониометрическая головка на микроскопе, реконструированном таким образом, чтобы он давал узкий пучок света<sup>1</sup>. Более точные результаты можно получить с помощью интерференционной микроскопии; в большинстве случаев для этого используется интерференционная система Линника [30]. Обсуждение метода многолучевой интерферометрии и его ограничений при измерениях двугранных углов у дна термических канавок можно найти в работе Амелинкса [31].

Обычно двугранный угол определяют, используя систему или перпендикулярных, или параллельных интерференционных линий (т. е. располагая эти линии перпендикулярно или параллельно оси канавки). Амелинкс [31] вывел уравнение, которое связывает наблюдаемый угол излома интерференционных линий при пересечении ими канавки и их плотность с действительным углом  $\alpha$ .

<sup>1</sup> Имеются также так называемые *гониомикроскопы* [150\*], специально предназначенные для исследования гранки микроскопических деталей рельефа (ямки и бугорки травления, ступеней, канавок и т. п.). — Прим. перев.

Хильярд и др. [32] предложили другой метод определения  $\alpha$ , в котором определение профиля канавки производится на основании картины распределения интерференционных линий, параллельных канавке.

Ошибки, возникающие при измерениях угла излома интерференционных линий по увеличенным микрофотографиям интерференционной картины, обсуждались Джошстейном [33]. Величина угла  $\alpha$ , получаемая с помощью интерферометрии, всегда превосходит реальное значение  $\alpha$  [34] потому, что в интерференционных микроскопах для освещения используется сходящийся пучок света. Толман и Вуд [34] показали, что для всех объективов с высокой апертурой интервал между двумя интерференционными линиями приблизительно на 10% больше  $\lambda/2$ . Следовательно, в измеренные значения углов  $\alpha$  должны быть внесены поправки приблизительно на 10%. Наиболее высокая точность измерения  $\alpha$  может быть достигнута при использовании электронной микроскопии для получения сильно увеличенных теневых изображений граничных канавок [35].

По поводу механизма образования канавок в литературе имеются различные предположения. Розенхайн и Евен [36] предполагают, что канавка обусловлена переносом вещества под действием сил поверхностного и граничного натяжения. Опыты показывают, что модель этих авторов маловероятна. При высоких температурах и небольших внешних напряжениях этот перенос происходит путем (скорее всего поверхностной) диффузии [37]. Возникновение «навалов» по обе стороны от канавки [26] и наблюдаемая кинетика образования канавок хорошо согласуются с теоретическими результатами, основанными на предположении, что этот процесс происходит за счет диффузии [37, 38].

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ ВЕЛИЧИН ЭНЕРГИИ МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ

Чтобы получить абсолютные значения энергии границы из измерений двугранных углов в стыках трех границ или из величины угла  $\alpha$  у дна приграничной канавки термического травления, необходимо знать энергию хотя бы одной из границ или энергию свободной поверхности. В литературе описаны различные методы измерения абсолютной величины поверхностной энергии твердых тел. Так как более подробное рассмотрение этих методов выходит за рамки нашего обзора, мы упомянем лишь названия их: метод капиллярной депрессии [39], теплоты растворения порошков [40], электродного потенциала порошков [41], нулевой ползучести [42, 43] и метод двугранного угла между когерентной двойниковой границей (энергия которой известна) и поверхностью [10, 44, 45]. Если известно абсолютное значение поверхностной энергии, можно

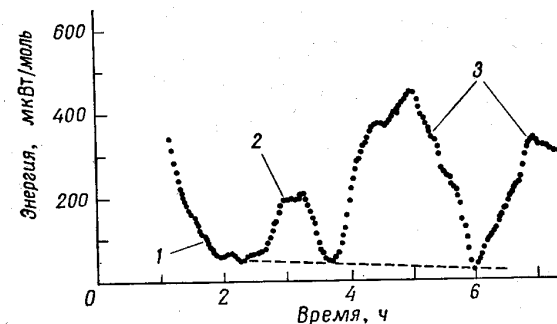
рассчитать и энергию любой межзеренной границы на основе измерений угла  $\alpha$  у дна канавки термического травления.

Вторая группа методов определения абсолютной величины энергии межзеренных границ основывается на измерении равновесных углов в стыках трех границ. При использовании этих методов требуется, чтобы была известна энергия хотя бы одной из трех границ, образующих тройной стык; тогда ее можно использовать в качестве эталонной величины. В настоящее время используются два вида эталонных границ. Инман и Хан [46, 47] использовали когерентные двойниковые границы. Энергию такой границы можно вычислить довольно точно, зная величину энергии дефектов упаковки [48], которая в настоящее время известна уже для многих материалов. Недавно было показано, что в качестве еще одного вида границ раздела с известной энергией можно использовать малоугловые границы наклона [49, 50]. Энергия таких границ может быть рассчитана на основе дислокационной теории по уравнению Рида и Шокли [51]. Измеряя равновесные углы между двумя большеугловыми и одной малоугловой границей, можно считать энергию большеугловых границ.

Для определения абсолютной величины энергии межзеренных границ можно также использовать метод измерения количества тепла, выделяемого во время процесса роста зерна [26]. Этот метод основан на предположении, что все выделяемое тепло обусловлено уменьшением площади межзеренных границ. Астрём [52—54] измерил этим методом энергию межзеренных границ в цинке. Такой же метод был применен в слегка модифицированном виде для измерения энергии границ раздела между  $\alpha$ -Fe и  $Fe_3C$  [55]. Основная проблема при использовании этого метода состоит в измерении очень малого количества тепла, которое выделяется за счет уменьшения площади границ в процессе роста зерен (фиг. 2.5). Однако ряд авторов показали, что, несмотря на очень малую величину этой энергии, ее можно измерить довольно точно [56, 57].

В двухфазных системах в случае малых частиц абсолютную величину свободной энергии межзеренных границ можно определить, используя уравнение Гиббса—Томпсона, которое связывает растворимость частиц второй фазы с их радиусом и поверхностной энергией. Томпсон [58] измерил этим способом свободную энергию границы раздела между  $\alpha$ -Fe и частицами  $Fe_3C$ . Он использовал два образца, в одном из которых частицы  $Fe_3C$  были очень маленькими, а во втором — очень крупными. Согласно уравнению Гиббса—Томпсона, равновесная концентрация углерода в матрице должна быть различна в этих двух случаях. Концентрация углерода рассчитывалась из измерений удельного электросопротивления, а радиус частиц  $Fe_3C$  определялся под микроскопом. Результаты обоих измерений дали значение энергии поверхности раздела между  $\alpha$ -Fe и  $Fe_3C$ , равное  $1350 \text{ эрг/см}^2$ .

Еще одну возможность определения абсолютных значений свободной энергии межзеренных границ дает применение теории образования зародышей новой фазы. Если все другие величины, входящие в уравнение для критического размера зародыша, известны, тогда можно рассчитать энергию поверхности раздела между зародышем и матрицей. Однако этим способом мы получаем значения поверхностной энергии для очень маленьких частиц. Вполне веро-



Фиг. 2.5. Скорость выделения тепла в процессе отжига поликристаллических образцов цинка при температуре  $282,8^\circ \text{C}$  [54].  
1 — охлаждение; 2 — рост зерен; 3 — выделение.

ятно, что энергия поверхности раздела малого радиуса кривизны отличается от энергии плоской поверхности раздела [26]. Фишер и др. [59], используя этот метод, получили для энергии поверхности раздела между мартенситом и аустенитом значение  $24 \text{ эрг/см}^2$ .

В некоторых случаях (например, при исследовании кинетики роста зерен) более важной величиной оказывается не энергия индивидуальной границы, а средняя энергия межзеренных границ в поликристаллическом образце. Было описано несколько методов определения средней энергии межзеренных границ из измерений углов между следами межзеренных границ на поверхности поликристаллического образца («двугранных углов»). Было показано [60], что в предположении беспорядочного распределения ориентаций границ в образце распределение величин углов, наблюдаемых на поверхности образца, описывается функцией, содержащей единственный параметр: средний двугранный угол  $\theta$ . Исходя из этой функции распределения и известной средней величины двугрannого угла, были рассчитаны некоторые особенности этого распределения, например величина наиболее часто встречающегося угла (the mode or median) [7, 61]. Таким образом, если наблюдаемая экспериментально величина наиболее часто встречающегося

ся угла отождествляется с соответствующим свойством распределения, получается единственное значение угла  $\theta$ .

Однако было обнаружено, что во многих случаях распределение величин измеренных углов значительно отклоняется от теоретической функции распределения; в частности, пик экспериментального распределения, соответствующий наиболее часто встречающимся углам, обычно бывает более тупым и более широким по сравнению с теоретическим пиком [7, 60, 62, 63]. Основная причина этого, возможно, заключается в наличии разброса величины двугранных углов во всех образцах за счет того, что энергия межзеренных границ зависит не только от ориентационного соотношения между зернами, но и от ориентации самой границы. Однако имеются еще две другие причины.

Исследование кинетики процесса роста зерен показывает, что границы в поликристалле обычно образуют неустойчивую трехмерную сетку; об этом говорит тот факт, что термообработка практически всегда приводит к миграции границ зерен. Следовательно, некоторые из стыков межзеренных границ в поликристаллических образцах всегда находятся в неравновесном состоянии, т. е. даже в случае полной независимости энергии межзеренных границ от ориентации всегда будет наблюдаться некоторый разброс величин двугранных углов. В ряде недавно вышедших работ по топологии границ в поликристаллах было показано, что области, в которых форма зерен сильно отличается от равновесной, можно описывать как «дислокации» в правильной трехмерной сетке (ячеистой структуре), которую образуют границы в поликристалле. Эти «дислокации» сохраняются в процессе отжига точно так же, как и настоящие дислокации кристаллической структуры [64].

Попытку охарактеризовать наблюдаемый спектр величин двугранных углов в поликристалле с помощью особого двугранного угла предприняли также Штикельс и Хукке [65]; на основании своих результатов они пришли к выводу, что, используя образец с наблюдаемыми значениями углов, для главной частоты распределения можно получить некоторый доверительный интервал значений. Следовательно, как предполагают они, это значение, отвечающее наиболее часто встречающейся в данном распределении величине двугранного угла, нужно использовать в качестве «эффективного двугранного угла», характеризующего угол между границами в поликристаллическом образце.

#### 2.4. Экспериментальные результаты

Экспериментальные исследования энергии межзеренных границ касаются главным образом следующих вопросов: как зависит энергия границы от ориентационного соотношения между зернами, ориентации границы, содержания примесей и температуры? Изме-

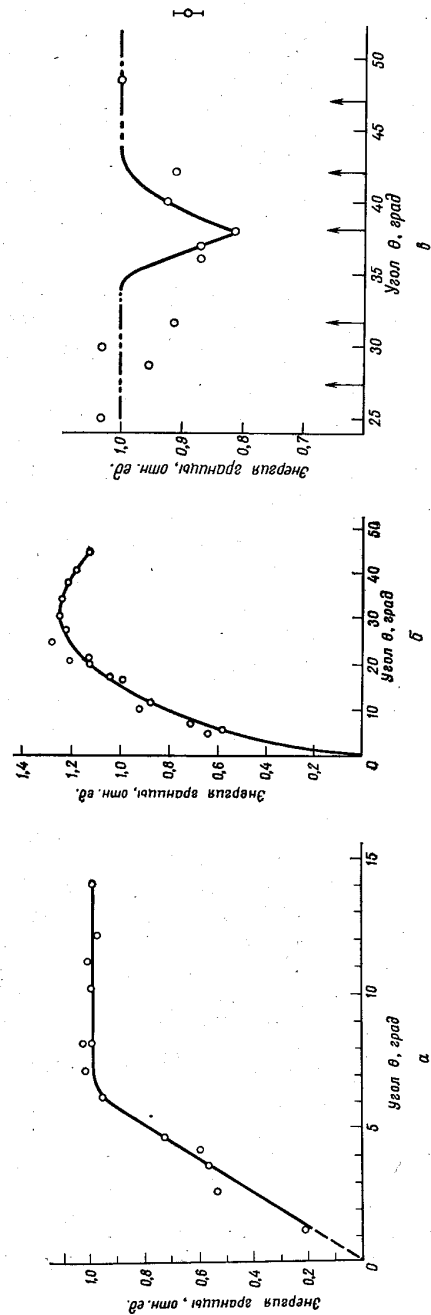
рения энергии границ в зависимости от этих факторов дают важное средство исследования структуры межзеренных границ, так как энергия межзеренной границы — это одно из немногих свойств, которое может быть измерено относительно легко. Многие другие свойства (например, плотность), измерение которых часто используется при исследованиях массивных образцов, неприемлемы для этой цели, поэтому что объем границ обычно составляет слишком малую долю всего объема поликристалла.

##### 2.4.1. Влияние ориентационного соотношения

Измерения энергии межзеренных границ в функции ориентационного соотношения между зернами проводятся в большинстве случаев на границах наклона. Поскольку одним из существенных параметров в этих экспериментах является угол наклона (т. е. угол разориентации зерен)  $\theta$ , результаты исследования обычно приводятся в виде графика, связывающего измеренную граничную энергию с величиной этого угла. Для измерений этого рода использовались границы наклона с осями наклона [110] и [100] в Fe + 3% Si [18, 19]; с осью наклона [100] в свинце [20]; с общей осью  $a$  (ось  $c$  — тетрагональная ось) в Sn [12]; три типа границ наклона, ни одна из которых не имела оси наклона с низкими индексами, в Ag [28]; границы наклона с осью [100] в Ag [66]; границы с осями наклона [100], [110] и [111] в AgCl [22]; с осью [100] в Ge [67]; границы наклона и кручения с осью [100] в Cu [68]; границы наклона с осью [100] в NaCl [24] и с осью [111] в очищенном зонной плавкой Pb [69].

По своей форме кривые зависимости граничной энергии от угла наклона могут быть разделены на три группы. Примеры кривых каждого типа показаны на фиг. 2.6. Кривая на фиг. 2.6, *a* характеризуется быстрым возрастанием энергии с увеличением угла разориентации в области малых углов и постоянной величиной энергии в широком интервале больших углов разориентации. Кривые этого типа наблюдались в случае границ наклона в Pb [20] и Sn [13], границ наклона с осями [110] и [111] в AgCl [22] и Ge [67] и границ наклона и кручения с осью [100] в Cu [68]. Кривые, наблюдаемые в случае Fe + 3% Si и Ag (фиг. 2.6, *b*), имеют широкий максимум после первоначального резкого возрастания при малых углах разориентации. Кривые с острыми минимумами характерны для границ наклона с осью [111] в свинце высокой чистоты [69] (фиг. 2.6, *в*) и для границ наклона с осью [100] в AgCl [22]. Измерения на границах наклона с осью [100] в NaCl [24] также говорят о возможности существования острых минимумов при особых ориентационных соотношениях между зернами.

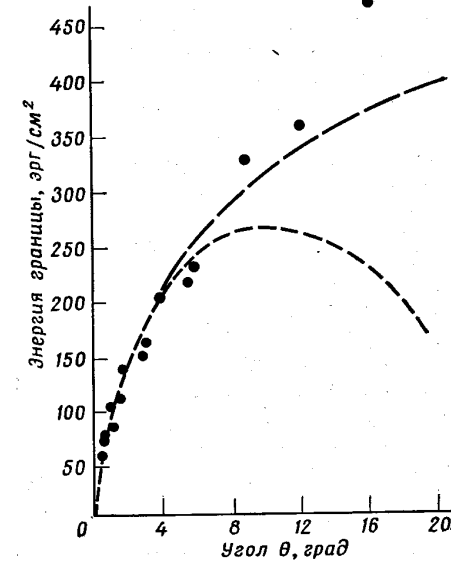
Первоначальное возрастание энергии межзеренных границ при малых углах разориентации можно объяснить, исходя из уравне-



Фиг. 2.6. Кривые, характеризующие зависимость энергии границ от угла разориентации кристаллов [18, 20] (а и б), и относительная энергия границ наклона с осью [111] в очищенной зонной плавкой свинце в функции угла наклона  $\theta$  [69] (г). Углы наклона, соответствующие границам с малой величиной периода повторности (т. е. «кособым» границам), указаны стрелками.

ния Рида—Шокли, выведенного на основе дислокационной модели малоугловых межзеренных границ [51]. Уравнение Рида—Шокли выводится путем интегрирования плотности упругой энергии дислокации в пределах от радиуса ядра дислокации до расстояния порядка  $b/2\theta$ , на котором начинает проявляться действие полей напряжений соседних дислокаций ( $\theta$  — угол разориентации зерен). Можно было бы ожидать, что это приближение должно быть справедливо лишь при сравнительно больших расстояниях между дислокациями [71]: когда  $b/2\theta$  по порядку величины равно радиусу ядра дислокации, большая часть энергии деформации сосредоточивается в областях вблизи ядер дислокаций, в которых принятое линейное соотношение «напряжение — деформация» недействительно. Тем не менее было найдено [72 — 74], что уравнение, выведенное для случая малоугловых границ, находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами при углах разориентации до  $45^\circ$ , при которых дислокационная модель, определенно, больше несправедлива.

Однако, так как измерения энергии межзеренных границ в большинстве случаев являются относительными, из этих измерений невозможно получить константы, входящие в уравнение Рида—Шокли. Поэтому фактически в этих исследованиях проверялась лишь форма кривых зависимости относительной энергии от угла разориентации путем подстановки в уравнение данных для больших углов наклона. Из полученного хорошего соответствия было сделано заключение [72—76], что это уравнение довольно хорошо описывает экспериментальные данные во всем интервале углов наклона. Эта проблема широко обсуждалась Ридом и Шокли [51, 75]. Проведенные недавно Джошпейном и Райнсом [68], а также Паркером и др. [70] измерения абсолютных энергий межзеренных гра-



Фиг. 2.7. Энергия межзеренной границы наклона [100] в меди в функции угла наклона  $\theta$  [68].

● — экспериментальные точки; — — — расчетная кривая Ван-дер-Мерве [77]; - - - расчетная кривая Рида—Шокли [51].

ниц продемонстрировали, что такая процедура не действительна, по крайней мере в случае Cu и Zn, так как экспериментальные значения констант в уравнении Рида—Шокли не будут согласовываться с теоретическими значениями, если выбрать их такими, чтобы наблюдаемые данные соответствовали теоретическому уравнению во всем интервале углов наклона.

Теоретическая кривая очень хорошо соответствует экспериментальным данным вплоть до углов  $5-6^\circ$  (фиг. 2.7). Если используется уравнение Ван-дер-Мерве [77], экспериментальные данные ложатся на теоретическую кривую до  $9^\circ$ . Несомненно, согласие между теорией и экспериментом могло бы быть распространено и на несколько большие углы наклона [78], если бы расчеты Ван-дер-Мерве были повторены исходя из иного закона изменения сил. Однако, по-видимому, особой пользы представление большеугловых границ в виде строя дислокаций для расчета их энергии не дает. В одном из последующих разделов будут рассмотрены другие подходы к этой проблеме.

#### СУЩЕСТВОВАНИЕ ОСТРЫХ МИНИМУМОВ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ

Кристаллографическое положение плоской межзеренной границы в самом общем случае определяется пятью геометрическими параметрами: тремя углами  $\theta_i$ , характеризующими ориентационное соотношение между двумя зернами, и двумя углами  $\varphi_i$ , определяющими ориентацию самой границы<sup>1</sup>. Поскольку энергия границы является функцией всех пяти углов, существование острых минимумов на кривых ориентационной зависимости границ должно обсуждаться, в общем случае исходя из учета всех пяти параметров. Для удобства сначала мы рассмотрим экспериментальные данные, свидетельствующие о существовании острых минимумов на кривых зависимости энергии границ от разориентации зерен, и затем (в следующем подразделе) — от ориентации границы.

а) *Влияние ориентационного соотношения между зернами.* Обычно принимается, что повышенная энергия межзеренной границы обусловлена тем, что атомы на границе смещены из позиций, которые они занимают в решетке совершенного кристалла. Следовательно, энергия межзеренной границы, по существу, представляет собой энергию искажения кристаллической решетки на границе или энергию, связанную с нарушением атомного сопряжения решеток этих зерен в области границы. Наличие острых минимумов на энергетической кривой указывает, следовательно, на

<sup>1</sup> Этим пяти геометрическим параметрам достаточно, чтобы охарактеризовать положение границы макроскопически. Для описания микроскопического строения границы требуются еще по крайней мере три параметра ввиду возможности жесткой релаксации структуры границы; этот вопрос обсуждался в гл. 1.

существование границ с относительно хорошим сопряжением зерен в атомном масштабе. Поскольку границы этого рода играют важную роль в современной теории структуры межзеренных границ (гл. 1), по-видимому, имеет смысл рассмотреть экспериментальные данные, свидетельствующие о существовании большеугловых границ сравнительно низкой энергии (т. е. о существовании острых минимумов на энергетических кривых).

С целью выяснить возможность существования острых минимумов Рутгер и Ауст [69] приготавливали трикристаллы свинца, очищенного зонной плавкой, используя метод Киропулоса. Измерения проводились на границах с осью наклона [111]; исследовалась зависимость относительной энергии границ от угла наклона  $\theta$ . Результаты показаны на фиг. 2.6, в; относительные энергии симметричных границ с осью наклона [111] выражены через энергию большеугловой границы наклона общего положения (а именно через энергию 46-градусной границы с осью наклона  $\langle 133 \rangle$ ). Ориентационные соотношения между зернами в этом исследовании поддерживались с точностью  $0,5^\circ$ . Возможная ошибка измерений энергии границ показана в правой части фигуры. Видно, что 38-градусная граница с осью наклона [111] имеет энергию на 15—20% более низкую, чем 46-градусная граница [133]. Ширина наблюдаемого энергетического минимума около  $12^\circ$ .

Имеется, кроме того, еще несколько измерений энергии границ, которые подтверждают существование острых минимумов. Измерения, проведенные на границах с осью наклона [100] в трикристаллах NaCl [34], свидетельствуют о наличии минимумов при углах наклона  $22$  и  $45^\circ$ .

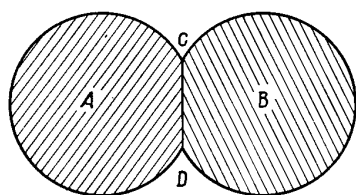
Результаты Маккарти и Чалмерса [22], полученные на трикристаллах AgCl, указывают на пониженную энергию границ [100] с углами наклона, близкими к  $40^\circ$ . Недавние исследования [13] равновесного положения межзеренных границ в трикристаллах свинца, очищенного зонной плавкой, показали, что энергия границы с углом наклона  $70,5^\circ$  относительно оси [110] приблизительно на 30% ниже энергии 55-градусной границы наклона [110]. Это справедливо, однако, только для очищенного зонной плавкой свинца. Уже очень небольшие добавки примесей ( $< 5 \cdot 10^{-3} \% \text{Cu}$ ) уменьшали разницу энергий этих границ до 10%.

Применяя тот же самый метод (исследования равновесного положения межзеренных границ в трикристаллах), Глейтер [79] нашел, что энергия 37-градусной границы наклона [100] в очищенном зонной плавкой свинце на 10% ниже энергии 18,5-градусной границы наклона [100].

Имеется также несколько косвенных свидетельств, которые указывают на существование минимумов на энергетических кривых. Так, в ряде работ наблюдалось [80—84], что в некоторых металлах (Pb, Al, Cu) в процессе миграции большеугловых границ

происходило двойникование. Согласно теории образования двойников отжига [85, 86], новые межзеренные границы, возникающие после двойникования, имеют более низкую энергию, чем границы, существовавшие до двойникования. Поскольку и те и другие границы являются большеугловыми, это наблюдение указывает на существование острых минимумов, так как в данном случае энергия границ понижалась только за счет изменения ориентационного соотношения между зернами.

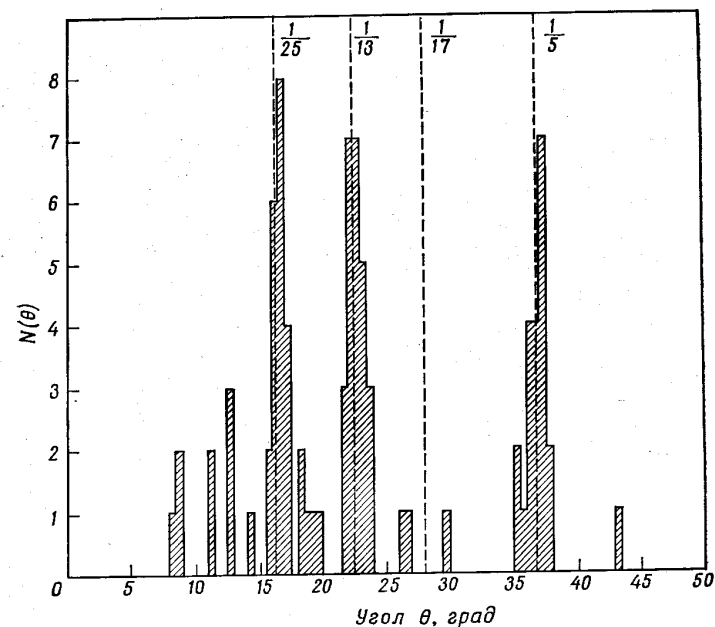
Очень низкие энергии наблюдались в случае границ между зернами (в г.ц.к.-структуре), ориентационное соотношение между которыми отвечает двойникованию первого порядка [10, 28, 46, 47, 85, 87—93]. Следовательно, для когерентных двойниковых границ можно ожидать наличия еще более глубоких острых минимумов на энергетической кривой.



Фиг. 2.8. Образование межзеренной границы  $CD$  между двумя сферическими частицами  $A$  и  $B$  при спекании [94].

Вильсон и Шьюмон [94] предложили простой и изящный метод определения ориентационных соотношений, которым отвечает низкая энергия границ. Если использовать две сферы, спеченные до такого состояния, когда между ними возникает четко выраженная межзеренная граница (фиг. 2.8), можно изучать самые различные ориентационные соотношения в одном образце. Первоначальные ориентации решеток этих двух сфер произвольны. Однако поверхностная свободная энергия системы будет уменьшаться, если сферы в процессе отжига будут поворачиваться относительно друг друга таким образом, что будет образовываться межзеренная граница, энергия которой ниже энергии исходной границы. При такой геометрии образцов в процессе отжига могут изменяться все пять степеней свободы границы. Поворот одной сферы будет изменять ориентацию обеих зерен относительно друг друга, а «качение» одной сферы или поворот обеих сфер будет изменять ориентацию границы. Если множество пар таких сфер со случайной взаимной ориентацией нагревать, то частицы будут поворачиваться друг относительно друга таким образом, что будут образовываться границы с минимальной свободной энергией. Этот метод может быть использован для картографирования всех минимумов, существующих на  $\gamma$ -поверхности при данной температуре и данном составе образцов. Вильсон и Шьюмон на основании проведенных ими экспериментов пришли к выводу, что на кривых ориентационной зависимости энергии границ острые минимумы имеются, но число их сравнительно невелико.

Метод, который основан на аналогичной идее, был применен Шодхари и Мэтьюзом [95]. Они исследовали угловое распределение границ кручения с осью кручения [100], измеряя углы закручивания для множества границ, образующихся между двумя маленькими кристалликами  $MgO$ . Кристаллы получали сжиганием  $Mg$  на воздухе и осаждением образующихся частичек  $MgO$  на



Фиг. 2.9. Гистограмма, иллюстрирующая зависимость числа границ кручения  $N(\theta)$  с определенным углом разориентации зерен от угла разориентации [95]. Границы кручения, соответствующие  $\theta = 0^\circ$ , не показаны.

покрытых углеродом сеточках, помещаемых в дым. Полученное угловое распределение (фиг. 2.9) было не беспорядочным. Измерения обнаружили предпочтительность углов кручения  $16,5 \pm 0,03$ ,  $22,6 \pm 0,3$  и  $36,6 \pm 0,3^\circ$ . Величины этих углов хорошо согласуются с величинами, предсказываемыми на основе модели частично когерентных границ, однако границы с углом кручения  $28,07^\circ$  не наблюдались, хотя этот угол также соответствует особому ориентационному соотношению с относительно высокой плотностью совпадающих узлов. Возможное объяснение этого заключается в том, что в такой границе ионы одного кристалла должны

были бы находиться слишком близко к ионам того же знака второго кристалла.

Неудачи в обнаружении энергетических минимумов в некоторых ранних исследованиях, возможно, обусловлены одной или несколькими из следующих причин [69]: 1) ошибки измерений относительных энергий границ, по-видимому, довольно велики: до 10%; 2) различия в величинах энергии границ могли быть сведены на нет из-за использования недостаточно чистых исходных материалов; в пользу этого предположения, в частности, говорят проведенные недавно исследования на свинце с различным содержанием примесей [49]; 3) энергетические минимумы наблюдаются в сравнительно узких интервалах ориентаций и, следовательно, могли быть просто не замечены при измерениях; 4) в некоторых случаях исследуемые границы наклона были не вполне симметричными; поскольку глубина энергетического минимума сильно зависит от ориентации самой границы (см. следующий подраздел), это могло приводить к уменьшению энергетических различий; 5) наблюдаемая свободная энергия границы отличается от внутренней энергии границы на член  $T\Delta S$  ( $T$  — температура,  $\Delta S$  — избыточная энтропия, связанная с границей); поэтому при высоких температурах, при которых проводилось большинство измерений, вклады температуры и энтропии в энтропийный член, возможно, частично взаимно компенсируются, в результате чего минимум становится более мелким, чем при низких температурах. Поскольку в настоящее время ни экспериментальных, ни теоретических оценок энтропии границ нет, этот аргумент представляется довольно спекулятивным.

Таким образом, в заключение можно сказать, что в настоящее время имеются многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что границы низкой энергии (или острые минимумы на энергетических кривых) действительно существуют. Ширина наблюдаемых минимумов заставляет предполагать, что, когда угол разориентации зерен отклоняется от идеальной величины, соответствующей «особому» ориентационному соотношению, резкого изменения структуры такой «особой» границы не происходит.

б) *Влияние ориентации границы.* Вопрос об анизотропии свободной энергии границ раздела (т. е. зависимости этой энергии от ориентации границы) рассматривается в целом ряде вышедших сравнительно недавно книг и обзорных статей [96 — 101]. В большинстве этих работ основное внимание уделяется поверхностям раздела между твердой и газовой фазами, а из экспериментальных методов — методу двугранного угла. Изложенный здесь на основе этих обзоров материал ограничен большеугловыми межзеренными границами.

Как указывалось в предыдущем подразделе, существование

границ низкой энергии (или минимумов на энергетических кривых) дает важную информацию об атомной структуре границ; поэтому и сейчас мы сначала кратко рассмотрим существующие данные о наличии острых минимумов (границ низкой энергии) на кривых зависимости энергии границ от их ориентации.

График зависимости энергии границы от ее ориентации иллюстрирует изменение энергии единичной площадки плоской границы между двумя кристаллами фиксированной ориентации при изменении ориентации границы относительно этих кристаллов. Ориентацию границы можно однозначно описать с помощью двух углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Если мы построим график зависимости энергии от  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , это будет двумерная поверхность  $\gamma = \gamma(\varphi_1, \varphi_2)$ . При некоторых специфических значениях  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  на этой поверхности могут иметься острые минимумы. Обычно глубина этих минимумов характеризуется максимальной величиной (нормализованного) наклона энергетической кривой в точке минимума  $\varepsilon_t = (1/\gamma)(\partial\gamma/\partial\varphi_i)$ . Эта величина равна максимальной величине вращающего момента, стремящегося повернуть границу таким образом, чтобы она заняла положение, которому отвечает наименьшая энергия. Гесс [26] изучал миграцию границ в цилиндрических образцах и нашел, что величина членов, зависящих от вращающего момента ( $\varepsilon_t$ ), в выражении для энергии границы обычно изменяется в пределах от 0,14 до 0,19. Миллер и Вильямс [102] сообщали о наблюдении искривленных границ в тонких листах алюминия. Исходя из наблюдаемых величин их кривизны, они рассчитали вращающий момент  $\varepsilon_t$ . Их результаты указывают, что в случае межзеренных границ  $\Delta l$  его величина изменяется от 0 до 0,3; среднее значение равно  $\sim 0,1$ . Джошгейн [103] критически пересмотрел данные Мурра [47] и пришел к выводу, что вращающий момент в случае межзеренных границ должен быть относительно большим в сравнении с  $\gamma_t/\gamma_{gb}$ , где  $\gamma_t$  — энергия когерентной двойниковой границы, а  $\gamma_{gb}$  — энергия произвольно ориентированной полностью некогерентной межзеренной границы. Если считать, что энергия произвольно ориентированных межзеренных границ имеет сравнительно постоянную величину, то наблюдаемое распределение измеренных значений  $\gamma_t/\gamma_{gb}$  [47] может быть использовано для расчета величины вращающего момента межзеренной границы. Бастерфилд и Миллер [104] показали, что наблюдаемый Мурром [47] широкий разброс величин отношения  $\gamma_t/\gamma_{gb}$  можно объяснить, приняв для вращающего момента значение  $\sim 0,1$ .

Недавние наблюдения кристаллографически плоских участков (фасеток) на межзеренных границах в очищенных зонной плавкой Al [105] и Pb [13] и очень чистом Zn [99, 106] дают морфологические доказательства анизотропии энергии межзеренных границ. Вполне может быть, что фасетки, наблюдаемые на автоионных микроснимках [107—109], также обусловлены анизотропией энер-



гии межзеренных границ. Тот факт, что до сих пор фасетки наблюдались с помощью оптической и электронной микроскопии очень редко, не означает, что они не существуют в меньшем масштабе. То, что маленькие фасетки не срстаются друг с другом с образованием фасеток большего размера, вполне может быть обусловлено влиянием остаточных примесей, а не энергетическими причинами.

О наличии корреляции между образованием фасеток и содержанием примесей свидетельствуют наблюдения Генри и др. [110—112]. Авторы этих работ показали, что межзеренные границы в технически чистом никеле обычно бывают макроскопически прямыми. Однако сегрегация примесей (неизвестной природы) приводит к образованию макроскопических фасеток, которые были обнаружены как на оптических, так и на электронных микрофотографиях изломов. Сегрегация примесей приводит к снижению энергии границы за счет образования фасеток. Но возможен и обратный случай. Атомы примеси могут стабилизировать субмикроскопические фасетки и предотвращать их объединение в макрофасетки даже в тех случаях, когда в абсолютно чистом материале этот процесс приводил бы к понижению энергии границы.

В нескольких случаях при исследовании поведения границ в цинке [99, 113] было обнаружено смещение тройных точек. Хотя точный механизм этого явления неизвестен, вполне возможно, что оно обусловлено существованием больших вращающих моментов на границах. Данные [13] по миграции 70,5-градусной границы наклона [110] в очень чистом свинце свидетельствуют о том, что эта граница в процессе миграции сохраняет симметричное положение относительно кристаллических решеток обоих зерен. Если в процессе движения что-либо отклоняет эту границу от симметричного положения (например, включение), сразу же после того, как отклоняющий фактор перестает действовать, граница возвращается в свое симметричное положение. Это означает, что ориентация, отвечающая наименьшей энергии, соответствует симметричному положению, и при любых (небольшых) отклонениях от этого положения возникает вращающий момент.

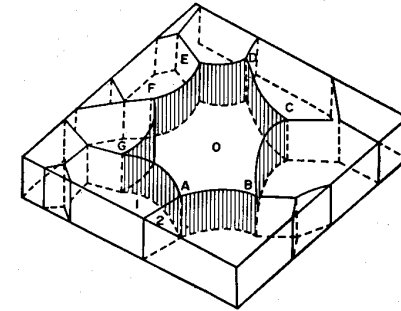
Аналогичные выводы можно сделать из наблюдений Фриделя и др. [27] и Джоштейна и Райнса [68]. Фридель и др. [27] определяли ориентацию зерен в текстурированном алюминии, используя метод ямок травления. Из полученных значений двугранных углов в стыках межзеренных границ они рассчитывали относительные энергии этих межзеренных границ. Изучив большое число зерен, они смогли установить некоторые закономерности. Часто границы лежат в симметричном положении между соседними зернами. Границы, которые располагаются в положении, далеком от сколько-нибудь симметричного (и называемые обыкновенными или «банальными» границами), имеют приблизительно одинаковую энер-

гию  $\bar{\gamma}_b$ . Если два зерна имеют ясно выраженную плоскость симметрии и если граница не лежит в этой плоскости, ее свободная энергия имеет величину  $\sim 0,85 \bar{\gamma}_b$ . Если граница лежит в симметричном положении, свободная энергия ее составляет  $\sim 0,75 \bar{\gamma}_b$ . Эти наблюдения указывают на изменение энергии границ при отклонении их ориентации от плоскости симметрии, связывающей решетки контактирующих зерен.

Джоштейн и Райнс [68] сообщают, что величина энергии межзеренных границ в случае большеугловых границ кручения с осью [100] приблизительно на 20% меньше, чем в случае симметричных границ наклона между зернами с такой же разориентацией.

Недавно прямые измерения энергии межзеренных границ в зависимости от их ориентации были проведены на алюминиевых образцах [49]. В этих опытах создавались условия, при которых в матрице с высокой плотностью малоугловых границ зарождалось изолированное зерно (фиг. 2.10). Малоугловые границы матрицы образовывали с большеугловыми границами этого зерна тройные стыки.

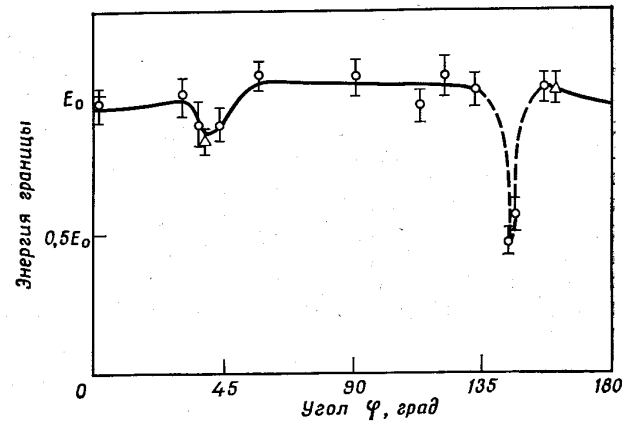
Углы разориентации зерен, разделенных существовавшими малоугловыми и вновь образовавшимися большеугловыми границами, измерялись электронно-дифракционным методом по кикучи-линиям. Энергию малоугловых границ можно было рассчитать на основе дислокационной теории по уравнению Рида—Шокли. Ориентационное соотношение между матрицей и этим изолированным зерном приблизительно постоянно. Измеряя двугранные углы во всех стыках малоугловых границ с большеугловыми, можно было получить энергию большеугловых границ, имеющих различную ориентацию относительно матрицы. Полученный график зависимости энергии межзеренных границ наклона от ориентации границы для зерна, связанного с матрицей поворотом на  $\sim 71^\circ$  вокруг общей оси [110], показан на фиг. 2.11. На нем имеются острые минимумы при углах наклона границы  $\varphi \approx 43^\circ$  и  $\varphi \approx 140^\circ$ . За угол наклона границы  $\varphi$  в данном случае принимается угол между плоскостью, касательной к границе в точке стыка границ, и направлением [001] в рассматриваемом зерне. Глубокий минимум при  $\varphi \approx 140^\circ$  приблизительно соответствует когерентной двой-



Фиг. 2.10. Тонкая фольга, содержащая вновь зародившееся зерно *O*, отделенное заштрихованными границами *ABCDEFGA* от матрицы, которая состоит из множества субзерен (например, *1, 2* и др.) [49].

никовой границе, мелкий минимум при  $\varphi \approx 43^\circ$  отвечает полукоррентной 90-градусной границе двойника.

Аналогичные измерения были проведены для случая 53-градусных границ с осью наклона [100] [49]. На полученных кривых имеются минимумы при тех ориентациях границ, которые допускают наилучшее атомное сопряжение решеток. С помощью этого же метода были выполнены измерения энергии малоугловых границ наклона типа [100] с углами разориентации зерен  $\theta = 12^\circ$  и



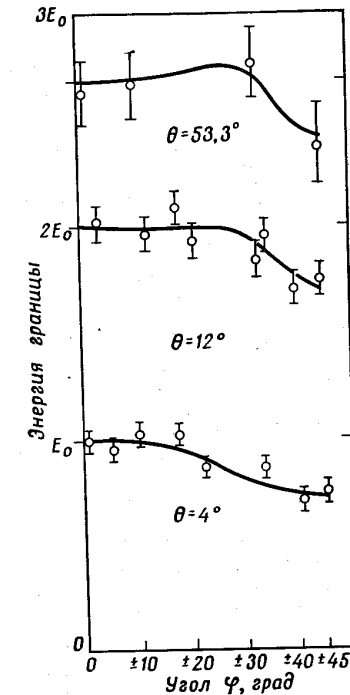
Фиг. 2.11. Зависимость энергии 71-градусных межзеренных границ наклона [110] в Al + 0,46% Si от ориентации границы. Угол наклона границы  $\varphi$  — это угол между плоскостью, касательной к границе, и направлением [001] в зерне O (фиг. 2.10) [49].

$\theta = 4^\circ$ . На фиг. 2.12 приводятся кривые для границ [100] с углами разориентации зерен 4, 12 и  $53^\circ$  [50]. Видно, что форма кривых во всех трех случаях сходна. По мере того как возрастает угол разориентации, соответственно возрастает и энергия границ.

Дополнительные данные о соотношении между энергией границы и ее ориентацией дают эксперименты Смолуховского [142]. Он определял ориентацию межзеренных границ в меди в образцах, имеющих столбчатую структуру. Осью столбчатых кристаллов зерен было направление [100]. Границы между зернами были, следовательно, границами наклона типа [100]. Для образца, содержащего около 100 столбчатых зерен, измерялась частота появления границ с наименьшим углом наклона  $\varphi$ , который граница каждого зерна образовывала с каким-либо одним из двух остальных направлений  $\langle 100 \rangle$  (кубических осей) кристаллов. Было обнаружено, что для зерен, которые расположены сравнительно далеко от стенок изложницы, частота появления границ с данным углом на-

клона  $\varphi$  не была совершенно случайной. Некоторые углы ( $45, 15$  и  $75^\circ$ ) встречались более часто. Чтобы объяснить это наблюдение, предположили, что границы между столбчатыми зернами поворачиваются (закручиваются) в процессе затвердевания, пока не достигают положений, отвечающих этим предпочтительным ориентациям, так как при этом происходит уменьшение энергии системы. Это и есть ориентации наименьшей энергии.

Кратко суммируем сказанное. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на кривых зависимости энергии большеугловых границ от ориентации границы имеются острые минимумы. В большинстве случаев вращающие моменты границ имеют величину 0,1—0,3, однако в случае когерентных двойниковых границ они могут иметь и гораздо более высокие значения. Экспериментальные исследования зависимости энергии межзеренных границ от их ориентации [53] указывают на то, что в тех случаях, когда граница располагается симметрично относительно решеток обоих зерен, она всегда имеет низкую энергию (соответственно на энергетических кривых этим ориентациям всегда отвечают более или менее острые минимумы).



Фиг. 2.12. Зависимость энергии границ наклона [100] от ориентации границы в Al + 0,46% Si для трех углов разориентации зерен  $\theta: 53,3, 12$  и  $4^\circ$ ;  $E_0 = 193 \pm 5$  эрг/см<sup>2</sup> [50].

#### 2.4.2. Влияние растворимых примесей

Хотя имеется множество наблюдений, заставляющих предполагать сегрегацию растворимых примесей на большеугловых границах, количественные данные ограничены влиянием этих примесей на энергию границ. Баттнер и др. [114] нашли, используя метод нулевой ползучести, что поверхностная энергия чистого серебра в атмосфере гелия равна 1140 эрг/см<sup>2</sup> (при 930°C). Если такой же эксперимент проводился в атмосфере кислорода, поверхностная энергия падала до  $\sim 450$  эрг/см<sup>2</sup> [115]. Величина двугранного

угла у дна канавок термического травления в атмосфере как гелия, так и кислорода была практически одинаковой; это означает, что и отношение свободных энергий границы и поверхности также в обоих случаях было приблизительно одинаковым. Соответственно средняя энергия межзеренных границ в серебре, насыщенном кислородом, составляет лишь около 40% ее величины в чистом серебре.

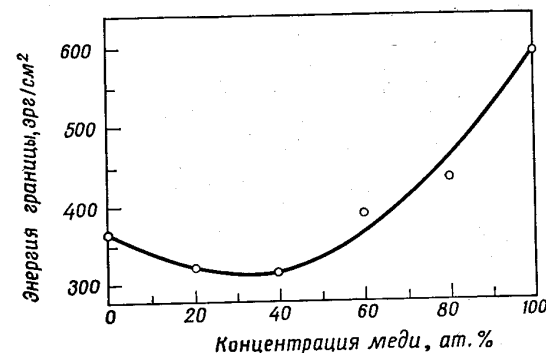
Аналогичные эксперименты были проведены Бейли и Уоткинсом [116] на меди. Они нашли, что двугранные углы у дна канавок термического травления имели гораздо большую величину, когда нагрев проводился в атмосфере паров свинца, чем когда он проводился в атмосфере аргона или водорода. Если принять, что энергия межзеренных границ в обоих случаях одинакова, тогда значение, которое они получили для отношения величины поверхностных свободных энергий меди в парах свинца и в атмосфере аргона или водорода, хорошо согласуется со значениями, полученными при измерениях другими методами. Поэтому авторы пришли к выводу, что свинец не влияет на энергию межзеренных границ в меди.

В работе [32] исследовалась зависимость свободной энергии границ от состава сплавов в системе Cu — Au. В качестве экспериментальной определяемой величины авторы использовали отношение свободных энергий границы и поверхности. Для того чтобы получить абсолютные значения энергии межзеренных границ в этой системе, были проведены дополнительно независимые определения величин поверхностных энергий в функции состава.

Для определения величины отношения энергии межзеренной границы к поверхностной энергии были использованы интерферометрические измерения двугранных углов у дна приграничных канавок термического травления, образующихся при нагреве до 850°C. Во всех сплавах величина этих углов колебалась в пределах нескольких градусов. Такой разброс наблюдался уже ранее в ряде работ, в которых применялся данный метод, и был приписан анизотропии поверхностной и граничной энергий. Полученный график зависимости энергии границ от состава сплавов показан на фиг. 2.13. Границы в сплавах, содержащих около 40% Cu, имеют более низкие энергии, чем в чистых Cu и Au.

В работах [35, 117] исследовалось влияние на энергию границ небольших добавок растворимых примесей. Инман и др. [35] измеряли поверхностную энергию и энергию межзеренных границ в чистой меди и ее сплавах, содержащих 0,26, 0,57 и 0,78 ат.% Sb. Величина поверхностной энергии определялась на проволоках методом нулевой ползучести в атмосфере гелия и в водороде при 950°C. Поскольку в обоих газах были получены аналогичные результаты, был сделан вывод, что сколько-нибудь серьезные поверхностные загрязнения отсутствовали. Величины энергий межзеренных

границ определялись (исходя из известных значений поверхностной энергии) путем измерения двугранных углов у дна приграничных поверхностных канавок в электронном микроскопе. Найденные значения энергий межзеренных границ были равны 600 эрг/см<sup>2</sup> в чистой меди и 290, 280 и 320 эрг/см<sup>2</sup> в сплавах (в порядке возрастания содержания Sb).

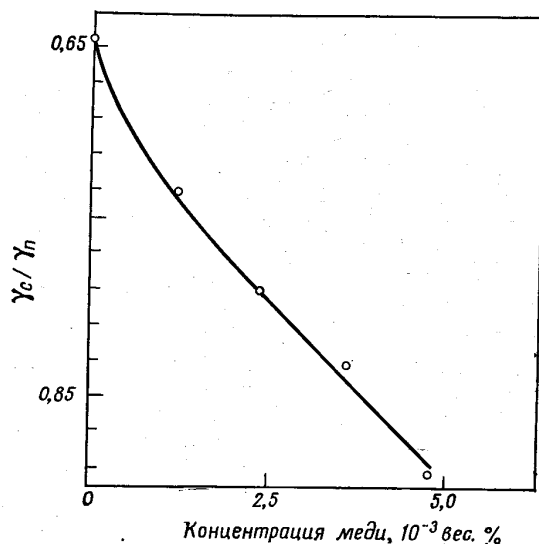


Фиг. 2.13. Зависимость энергии межзеренных границ от состава сплавов в системе Au — Cu [32].

Аналогичный метод был использован Хондросом [117] для определения влияния сегрегации фосфора на свойства межзеренных границ в  $\delta$ -Fe при 1450°C. Поверхностная энергия измерялась с помощью метода сил сокращения в тонких пленках. Возможная анизотропия энергии межзеренных границ и энергии свободной поверхности при этом не учитывалась. Величина энергии межзеренных границ уменьшалась от  $\sim 800$  эрг/см<sup>2</sup> в чистом Fe до  $\sim 400$  эрг/см<sup>2</sup> в сплаве, содержащем 0,4 ат.% P. Эти наблюдения указывают, что уже при концентрации фосфора  $\sim 1,1 \cdot 10^{-9}$  г · атом/см<sup>2</sup> происходит насыщение межзеренных границ. Если рассматривать атомы P как жесткие шары, тогда такая концентрация фосфора эквивалентна наличию приблизительно  $1/4$  монослоя P. Эти данные по сильному влиянию малых количеств примесей на энергию межзеренных границ находятся в согласии с результатами исследования алюминия [118], которые показывают, что энергия межзеренной границы может очень сильно понизиться при содержании растворимых примесей от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $3,5 \cdot 10^{-3}$  %.

Во всех рассмотренных выше исследованиях по сегрегации растворимых примесей не учитывалась возможность влияния на эти эффекты ориентационного соотношения между зернами и ориентации самих границ. Чтобы наблюдать влияние ориентационного соотношения на сегрегацию примесей в области межзеренных границ, были выполнены измерения энергии границ в трикристаллах

свинца высокой чистоты (очищенного зонной плавкой) и свинца, содержащего различные количества Cu [13]. Измерялось отношение энергии полугогерентной 70,5-градусной границы наклона [110] ( $\gamma_c$ ) к энергии некогерентной большеугловой границы ( $\gamma_n$ ) в функции содержания меди. Полученные данные (фиг. 2.14) ясно говорят о том, что энергия некогерентной границы понижается с



Фиг. 2.14. Изменение величины  $\gamma_c/\gamma_n$  в зависимости от содержания меди в свинце, очищенном зонной плавкой [13].  $\gamma_c$  — энергия полугогерентной 70,5-градусной границы наклона [110];  $\gamma_n$  — энергия некогерентной большеугловой границы.

увеличением содержания Cu гораздо сильнее, чем энергия полугогерентной границы; это свидетельствует о преимущественной сегрегации растворенной примеси на некогерентных границах.

Этот результат находится в согласии с многочисленными наблюдениями коррозии по межзеренным границам, с результатами исследований, проведенных с помощью автоионной микроскопии, а также с данными по граничной диффузии, по микротвердости, по охрупчиванию жидкими металлами и по миграции межзеренных границ в твердых растворах, которые будут рассмотрены в гл. 3 и 6.

Таким образом, измерения указывают, что сегрегация примесей носит анизотропный характер и зависит от ориентационного соотношения между зернами и от ориентации границы. Во всех

экспериментах было найдено, что сегрегация примесей на «особых» (полугогерентных) границах с высокой плотностью совпадающих узлов гораздо меньше, чем на «обыкновенных» большеугловых границах. Такой же вывод можно сделать из измерений энергии когерентных двойниковых границ в очищенном зонной плавкой свинце и сплаве Pb + 0,1% Ag. Было обнаружено [91], что отношение энергии когерентной двойниковой границы к энергии «средней» большеугловой границы в чистом материале равно  $0,05 \pm 0,014$ , а в сплаве  $0,07 \pm 0,016$ . Поскольку когерентную двойниковую границу можно рассматривать как границу с наибольшей плотностью совпадающих узлов, этот результат можно интерпретировать так же, как данные по сплавам Pb — Cu [13].

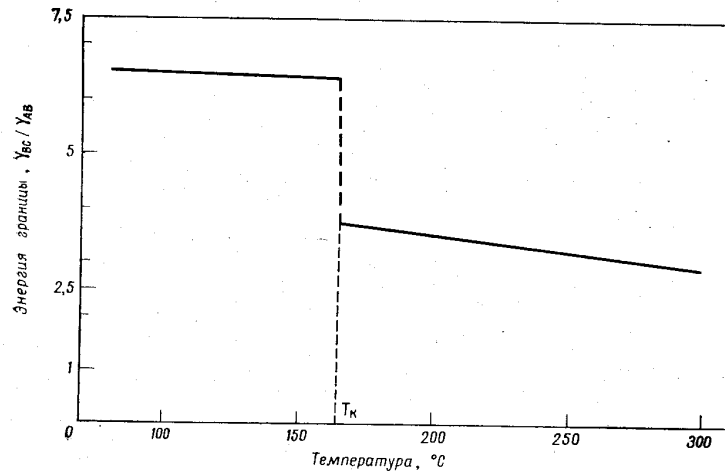
### 2.4.3. Влияние температуры

Так как в большинстве методов измерения энергии межзеренных границ используются температуры, близкие к температуре плавления исследуемого материала, экспериментальных данных по температурной зависимости энергии границ очень мало. Маклин и Микура [119] измеряли отношение энергии когерентной двойниковой границы к поверхностной энергии в Pt и Cu в интервале температур 920—1560 и 880—1290°C соответственно. В случае Pt это отношение уменьшалось от 0,060 при 920°C до 0,016 при температуре, близкой к точке плавления, тогда как в случае Cu наблюдаемое изменение не превышало экспериментальную ошибку.

Температурная зависимость поверхностной энергии может быть вычислена из полуэмпирического уравнения Этвёса для поверхностного натяжения (см., например, [120]). Предсказанный температурный коэффициент поверхностной энергии для Pt гораздо меньше, чем наблюдаемая экспериментально скорость изменения энергии с температурой. Это заставляет думать, что энергия когерентной двойниковой границы сильно изменяется с температурой. Недавно [50] была исследована температурная зависимость энергии большеугловых границ в очищенном зонной плавкой свинце путем измерения двугранных углов в стыке двух большеугловых границ и когерентной двойниковой границы при температурах 100—327°C. Согласно этому исследованию, энергия большеугловых межзеренных границ в свинце уменьшается с ростом температуры. При некоторой температуре  $T_k$  наблюдалось скачкообразное уменьшение величины двугранного угла, а следовательно, и относительной энергии (фиг. 2.15). Это уменьшение проявлялось во внезапном изменении положения границы<sup>1</sup>. Было обнаружено,

<sup>1</sup> Вполне возможно, что в этом явлении скачкообразного изменения энергии границы важную роль играют остаточные примеси. В настоящее время механизм этого явления выяснен не до конца.

что для разных большеугловых границ температура  $T_k$  оказывается различной. Выше и ниже  $T_k$  энергия границы изменяется непрерывно. Однако участок кривой температурной зависимости энергии в области температур выше  $T_k$  имеет более высокий наклон. Поскольку  $T_k$  есть функция ориентационного соотношения между зернами, наблюдаемое скачкообразное изменение, возмож-



Фиг. 2.15. Температурная зависимость относительной энергии межзеренных границ в свинце, очищенном зонной плавкой [50].  $\gamma_{BC}$  — энергия большеугловой границы;  $\gamma_{AB}$  — энергия когерентной двойниковой границы.

но, связано со структурой границы. Было высказано предположение, что этот эффект обусловлен изменением (трансформацией) атомной конфигурации границы. Такая трансформация может заключаться в следующем.

Свободная энергия границы (на единицу площади) равна  $F = U - TS$ , где  $U$  и  $S$  — соответственно энергия и энтропия, связанные с границей. Предположим, что рассматриваемая граница может иметь две структуры: I и II. Примем, например, что фиг. 1.3а соответствует структуре II, а фиг. 1.3б — структуре I. Эти структуры имеют различные энергии и энтропии. Пусть  $U_I > U_{II}$  и  $S_I > S_{II}$ . Тогда при низких температурах ( $T \approx 0$ ) стабильной будет структура II, так как  $F_{II} = U_{II} - TS_{II}$  меньше, чем  $F_I = U_I - TS_I$ . Однако при высоких температурах  $F_I$  будет меньше  $F_{II}$ , поскольку с возрастанием температуры все более важным становится энтропийный член. Следовательно, при некоторой температуре  $T_k$  (при которой  $F_I = F_{II}$ ) граница будет претерпе-

вать превращение из структуры II в структуру I. Это превращение в какой-то мере аналогично структурным (полиморфным) превращениям в кристаллической решетке.

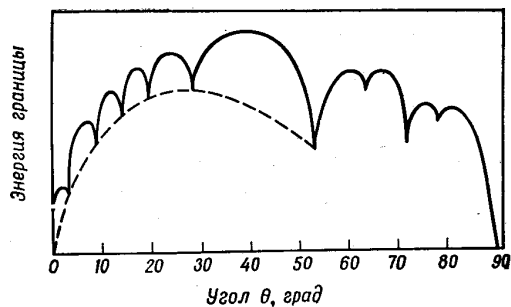
Аналогичный переход в структуре границы обсуждался в работе Ли [121] на основе его модели большеугловой межзеренной границы, в которой граница рассматривается как плотный ряд дислокаций. Расстояние между дислокациями связано с ориентационным соотношением между зернами. Расчеты свободной энергии межзеренной границы позволяют предположить, что при определенных углах разориентации зерен возможна резкая трансформация структуры границы. Например, энергия границы наклона, представляемой в виде ряда равноотстоящих друг от друга (на расстояние  $h$ ) краевых дислокаций (с вектором Бюргерса  $b$ ), может понижаться при увеличении угла наклона выше некоторого значения за счет образования ряда равноотстоящих дислокаций с вектором Бюргерса  $2b$ , расстояние между которыми будет  $2h$ . Эта трансформация может быть весьма чувствительна к температурным изменениям. Заметим здесь, что Харт предположил существование переходов в структуре границы, исходя из самых общих соображений, еще несколько лет назад [122].

Термодинамический подход к вопросу об изменении энергии межзеренной границы с температурой рассматривается в главе, посвященной сегрегации примесей на границах. Было показано, что изменение энергии границы с температурой обуславливается двумя факторами. Первый из них связан с избыточной энтропией межзеренной границы (избыточной по сравнению с энтропией того же веса самого количества материала во внутренних областях зерна). Второй фактор — температурная зависимость концентрации растворенных примесей на границе (этот фактор существен только в случае твердых растворов). Как указывается в гл. 3, энергетический вклад обоих этих факторов может быть относительно небольшим в случае частично когерентных границ и весьма существенным в случае некогерентных границ. Следовательно, различие температурных коэффициентов энергии границ этих двух типов должно быть в твердых растворах выражено сильнее, чем в абсолютно чистых металлах.

### 2.5. Расчеты энергии межзеренных границ

Одна из основных проблем при расчетах энергии межзеренных границ состоит в том, что большая часть энергии границы сконцентрирована в области ее «ядра» (значение термина «ядро границы» объяснено в гл. 1). Поскольку атомы в ядре границы занимают позиции, сильно смещенные по сравнению с теми, которые они обычно занимают в решетке совершенного кристалла, энергию границы в общем случае нельзя рассчитывать, рассматривая гра-

ницу как слабо деформированную кристаллическую решетку. Далее, энергия границы зависит от пяти ее степеней свободы, так что проблема расчета этой энергии оказывается весьма сложной даже с чисто геометрической точки зрения. Поэтому в большинстве случаев при обсуждении этого вопроса ограничиваются особой группой границ, например границами наклона, имеющими ось наклона с низкими индексами и расположенными симметрично относительно кристаллических решеток обоих зерен (это означает, что кристаллы-соседи являются двойниками высокого порядка по отноше-



Фиг. 2.16. Теоретическая кривая зависимости энергии границ наклона от угла разориентации зерен (угла наклона)  $\theta$ . Острые минимумы отвечают ориентационным соотношениям, которые соответствуют двойникованию высокого порядка [51].

нию друг к другу). В настоящем разделе мы обсудим предсказания, которые можно сделать относительно энергии границ, пользуясь различными моделями границ, рассмотренными в гл. 1.

Один из первых расчетов энергии симметричных границ наклона был произведен Шокли и Ридом [51]. Они исходили из предположения, что, если ориентационное соотношение между зернами таково, что граница состоит из дислокаций, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, энергия границы будет относительно низкой. Если ориентация зерен слегка отклоняется от этого особого соотношения, то в структуре границы появляются нарушения. Эти нарушения приводят к возникновению центров деформаций, аналогичных краевым дислокациям. При малых отклонениях от особого ориентационного соотношения нарушения располагаются далеко друг от друга, и обусловленная ими упругая деформация будет подобна деформации, вызываемой малоугловой границей наклона, которая состоит из дислокаций, расположенных на таких же расстояниях друг от друга, как эти нарушения. Из этих квазидислокационных соображений следует, что ориентационному соотношению, которое приводит к возникновению частично коге-

рентных границ с высокой плотностью совпадающих узлов, соответствует острый минимум на энергетической кривой. Фиг. 2.16 показывает изменение граничной энергии в зависимости от угла взаимного наклона зерен  $\theta$ , предсказанное Ридом и Шокли на основе этой модели. Каждый минимум соответствует двойниковой границе высокого порядка, т. е. границе, которая имеет высокую плотность совпадающих узлов.

Основываясь на дислокационной модели, Гу и др. [124—127, 147] рассчитывали энергию симметричных границ наклона, исходя из следующих предположений: 1) смещения атомов в области границы имеют периодический характер; 2) каждое зерно можно рассматривать как полубесконечный изотропный упругий континуум; 3) во всех частях кристалла, даже в области границы, справедлива линейная теория упругости. Они рассчитали форму минимумов на кривой зависимости энергии границы от ориентационного соотношения при условии выполнения всех этих предположений. Поскольку смещения атомов в области границы могут быть довольно большими, расчеты подобного рода, по-видимому, недостаточно корректны. Значительная доля граничной энергии связана с ядром границы, поэтому было бы желательно детально рассмотреть вопрос об энергии ядра границы.

Интересный расчет энергии ядра границы на основе дислокационной модели был произведен Ли [121]. Он исходил из представления большеугловой границы наклона как плотного бесконечного ряда дислокаций и пытался рассчитать энергию межзеренной границы с помощью этой модели. Поскольку напряжения на границе должны иметь конечную величину, он принял, что ядро каждой дислокации имеет определенный радиус, такой, что напряжение на поверхности ядра исчезающе мало. Правомерность этого предположения подтверждается некоторыми соображениями, основанными на свойствах дислокаций [128, 129].

В модели Ли (фиг. 6.16) предполагается, что энергия границы складывается из энергии деформации области, расположенной вне ядер дислокаций, и энергии этих ядер. Энергия деформации получается так же, как в случае малоугловых границ, — интегрированием по всему кристаллу. Энергия ядра каждой дислокации принимается неизменной вплоть до угла наклона  $\theta_c$ , при котором расстояние между дислокациями становится равным диаметру ядра дислокации. При этом угле наклона дислокации начинают «соприкасаться». Для всех углов наклона  $\theta > \theta_c$  считается, что ядра дислокаций объединяются и образуют непрерывную «пластину». Материал в области этой пластины рассматривается как слой жидкости, адсорбированной на поверхностях твердых зерен. При таком подходе удельная энергия ядра границы не будет изменяться с изменением угла наклона (если не считать эффектов анизотропии).

Из этой модели следует, что энергия большеугловой границы наклона с увеличением угла наклона постепенно возрастает вплоть до некоторого максимального значения при  $\theta = \theta_c$ . При углах  $\theta > \theta_c$  энергия слегка уменьшается и остается постоянной при  $\theta \gg \theta_c$ . Эта модель, по крайней мере в ее теперешней форме, предсказывает отсутствие острых минимумов на энергетической кривой в области больших углов наклона.

Аналогичный результат был получен Ридом [75, 130] на основе довольно простой модели. Рид рассматривает межзеренную границу в кристалле из жестких шаров. Атомы этого кристалла удерживаются вместе за счет гидростатического давления, которое играет роль сил связи. Поверхности обоих зерен в таком кристалле в силу геометрической необходимости состоят из ступеней (фиг. 1.2 и 1.4), которые образованы плоскостями решетки, обрывающимися на плоскости границы. В общем случае точного соответствия между ступенями соседних зерен не будет. Следовательно, между этими ступенчатыми поверхностями возникает свободный объем. Возникновение свободного объема в среде, находящейся под гидростатическим давлением, сопряжено с затратой энергии. По предположению Рида энергия большеугловой границы как раз и равна этой энергии. Из геометрических соображений следует, что объем пограничных пустот приблизительно независим от угла наклона зерен, если ступени образуют конфигурацию, показанную на фиг. 1.36. Следовательно, и энергия границы должна быть независимой от угла наклона.

Зеегер и Шоттки [131] в своем расчете энергии межзеренной границы исходили из электронной теории металлов. Они использовали методы, применяемые для расчета энергии образования вакансий [132] и энергии связи дивакансий [133]. Основная идея расчета заключается в следующем. На границе зерен среднее расстояние между атомами больше, чем в совершенном кристалле. Возникающий в результате смещения атомных остовов положительный заряд должен быть экранирован путем перераспределения электронов проводимости. Возрастание энергии, обусловленное этим перераспределением, принимается равным энергии границы. Эта энергия рассчитывается для газа квазисвободных электронов моновалентного металла.

Согласно проведенному этими авторами расчету, энергия межзеренной границы вначале с увеличением избыточного приграничного объема возрастает по линейному закону, но затем постепенно перестает повышаться. Характерная энергия границ, получаемая на основе этой теории, составляет  $\sim 1000$  эрг/см<sup>2</sup>, если сделаны разумные предположения о величине свободного объема в приграничной области. Поскольку энергия границ в этой модели связана с величиной свободного объема в приграничной области, границам с малым избыточным объемом должны соответствовать энергетические

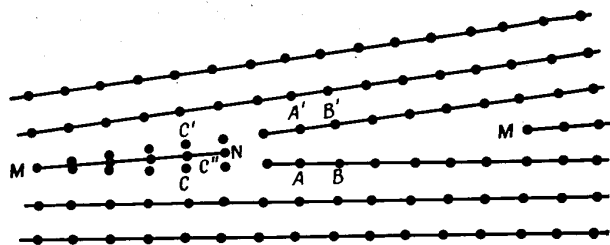
ческие минимумы. Однако количественные расчеты глубины, положения и ширины энергетических минимумов данная теория провести не позволяет, поскольку для этого требуется знание величины свободного объема.

Джифкинс [134] рассчитал энергию межзеренной границы, состоящей из островков хорошего сопряжения, разделенных каналами релаксированных вакансий (ср. гл. 1). Энергия границы в данном случае состоит из двух частей: из энергии, связанной с островками хорошего сопряжения, и из энергии каналов плохого сопряжения. Энергия островков хорошего сопряжения рассчитывалась, исходя из протяженности деформированных областей в этих частях границы, тогда как энергию вакансионных каналов (областей плохого сопряжения) можно было грубо оценить из энергии образования вакансий. Поскольку размер островков хорошего сопряжения зависит от ориентационного соотношения между зернами, можно ожидать, что в данной модели в случае некоторых ориентационных соотношений, обуславливающих очень хорошее атомное сопряжение обоих зерен на границе, энергия границ будет ниже, чем в случае других ориентаций, для которых требуется большее количество участков плохого сопряжения. Другими словами, можно ожидать, что ориентационным соотношениям, отвечающим хорошему сопряжению, на энергетической кривой должны соответствовать минимумы. Однако эта модель в ее теперешнем виде не позволяет детально предсказать форму, положение и глубину этих минимумов.

Так как энергия границы сосредоточена главным образом в области ядра границы и так как в большинстве случаев смещения атомов в области границы довольно велики, желателен более строгий подход с использованием микроскопической (атомистической) модели. Упрощенный атомистический расчет был сделан Фриделем и др. [27]. Они рассмотрели случай двойниковой границы высокого порядка, т. е. случай, когда граница располагается в плоскости, которая служит плоскостью симметрии соприкасающихся зерен, рассматриваемых как одно целое. Фиг. 2.17 иллюстрирует эту модель для простого случая границы наклона в примитивной кубической решетке. Плоскостью симметрии двух зерен является  $(hk0)$ ; она перпендикулярна плоскости чертежа. Разрывы в решетке, возникающие в области границы, можно рассматривать как «псевдодислокации» (например,  $M$  и  $N$ ). В случае простой границы наклона псевдодислокации являются краевыми дислокациями и проходят перпендикулярно плоскости чертежа. В общем случае псевдодислокации можно рассматривать как изолированные зоны скопления вакансий. Эта модель Фриделя, следовательно, в какой-то мере аналогична островковым моделям Мотта и Джифкинса (ср. гл. 1).



Некоторые атомы каждого зерна, например  $A$  или  $B$ , имеют оборванные связи. Поскольку вблизи этих атомов располагаются аналогичные им атомы  $A'$  и  $B'$ , принадлежащие другому зерну, между ними могут возникнуть новые, искаженные связи. Такие атомы, как  $C$  и  $C'$ , оказываются в сжатом состоянии, и энергия системы может понизиться, если один из этих атомов уйдет из области границы, а второй сместится, заняв симметричное положение  $C''$ . Величину соответствующего изменения энергии в общем случае предсказать нельзя; в каждом конкретном случае ее нужно вычислять особо.

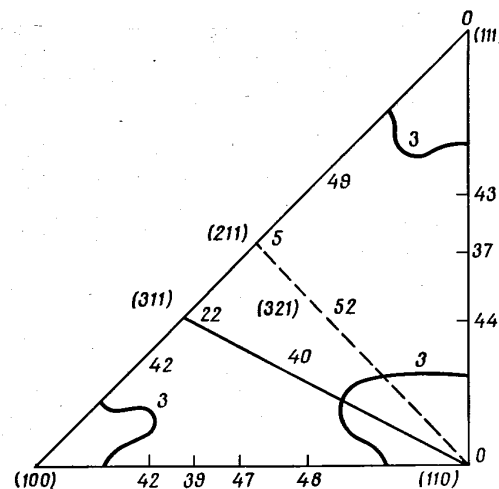


Фиг. 2.17. Расположение атомов в области границы, симметричное относительно плоскости  $(hk0)$ , согласно модели Фриделя и др. [27].

Для расчета энергии такой границы необходимо учитывать наличие оборванных, сжатых и растянутых связей. Это было сделано для ряда металлов (Cu, Al, Fe) и для различных углов разориентации зерен. Результаты, полученные в случае Al, показаны на фиг. 2.18. Чтобы из рассчитанных таким образом величин энергий получить свободные энергии, нужно знать энтропии межзеренных границ. Обычно принимается, что энтропия границ постоянна для всех границ и равна нулю при температуре плавления. Далее предполагается, что решетка кристалла в области границы является абсолютно жесткой. Это означает, что все атомы ( $A$ ,  $B$  и т. д.), скажем, нижнего кристалла занимают равновесные позиции, такие же, как в совершенной решетке. Чтобы не слишком сильно увеличивать время расчета, учитываются только те связи, которые растянуты меньше чем на 15% в г.ц.к.-структуре или меньше чем на 20% в о.ц.к.-структуре.

Джошфейн и Райнс [68] использовали приближение центральных сил для расчета энергии «особых» межзеренных границ. Они отметили, что энергия, получаемая для двойников высокого порядка, очень чувствительна к положению атомов в области границы. Они нашли также, что при одном и том же ориентационном соотношении между зернами энергия границы кручения ниже энергии границы наклона. По их предположению это обусловлено тем фак-

том, что средние межатомные расстояния в границе кручения ближе к равновесным значениям, чем в границе наклона. Этот результат согласуется с данными их экспериментального определения свободной энергии границ, которая для границ кручения оказалась заметно ниже, чем для границ наклона.



Фиг. 2.18. Расчетные данные для энергий границ между кристаллами алюминия, симметричными относительно границы [27]. Энергия выражена в относительных единицах, которые пропорциональны энергии связи.

Один из возможных способов атомистического расчета энергии межзеренной границы был описан в общих чертах Архаровым [135]. Он рассматривает границу наклона с осью наклона  $[100]$  в простой кубической решетке. Атомы двух зерен, расположенные вдоль границы, образуют конфигурацию типа «нониус»<sup>1</sup>. В промежутках между совпадающими узлами расположение атомов отклоняется от идеального, характерного для совершенной решетки. Величина смещения атомов зависит от относительного положения атома в границе и должна быть наибольшей посредине между двумя положениями совпадения. Смещенные атомы образуют конфигурацию, которую можно рассматривать как некую переходную решетку. Можно предполагать, что в этой переходной решетке атомы будут образовывать небольшие единицы («пакеты») такой структуры, при которой получается плавный переход между совершенными ре-

<sup>1</sup> Периодически повторяющаяся картина, периодичность которой равна расстоянию между двумя ближайшими совпадающими атомами.

шутками двух зерен. При разумной величине смещений атомов в этой переходной решетке расчет толщины переходной области дает значения от десяти до нескольких сотен периодов решетки. Расхождение между этими значениями и более поздними экспериментальными данными (полученными, например, с помощью автоионной микроскопии), которые свидетельствуют о том, что толщина переходной области не превышает нескольких периодов решетки, обуславливаются главным образом предположением об относительно малой величине допустимых смещений атомов в «пакетах» из их позиций в исходной решетке. Недавние машинные расчеты [136, 137, 143] и автоионные исследования указывают на возможность гораздо больших смещений и, следовательно, гораздо меньшей толщины граничной области.

Недавно Флетчер и Адамсон [138] разработали вариационный метод расчета энергии межзеренных границ. Этот метод позволяет рассчитывать энергию поверхности раздела между двумя кристаллами с произвольной структурой и произвольной взаимной ориентацией. В этом методе учитывается конкретный вид потенциала взаимодействия между атомами и допускаются любые смещения атомов вблизи поверхности раздела. Используя преобразования Фурье для всех рассматриваемых величин, число существенных параметров можно сделать сравнительно небольшим. Форма вариационной функции такова, что позволяет сделать вывод о существовании острых энергетических минимумов. Авторы показали, что поверхности раздела, в случае которых наблюдается частичное совпадение атомных позиций рассматриваемых кристаллов, будут иметь относительно низкую энергию. В общем случае можно утверждать, что всегда, когда взаимная ориентация и периоды решеток двух кристаллов таковы, что на поверхности раздела между ними имеется большое число совпадающих атомных позиций, энергия поверхности раздела оказывается сильно пониженной. Когда ориентационное соотношение близко к соотношению, обеспечивающему такое состояние «частичной когерентности», поле смещений с полным правом можно рассматривать на основе дислокационной теории.

Детальное исследование энергии межзеренных границ, основанное на атомистических расчетах, было недавно выполнено Вейнсом и др. [136, 137, 143]. Их вычисления основаны на методе, использованном в более ранних исследованиях по машинному моделированию дефектов решетки, которые касались радиационных дефектов [139] и дислокаций [140, 141]. Для расчетов использовалось приближение центральных сил с потенциалом межатомного взаимодействия в виде потенциала Морса. Детали расчетов обсуждаются в работе [143]. Метод машинного моделирования позволяет рассчитывать величину свободного объема в области границы и дает абсолютные значения внутренней энергии межзеренных

границ. Значения энергий, полученные для некоторых полукогерентных границ наклона с осями наклона [100] и [110], довольно хорошо согласуются (по порядку величины) с результатами измерений<sup>1</sup>. По-видимому, расчеты подобного рода в настоящее время являются наиболее надежным теоретическим методом определения свободного объема и структуры межзеренных границ.

До сих пор в качестве факторов, обуславливающих повышенную энергию границ, мы рассматривали главным образом смещение атомов, расположенных в области границы, из их позиций, которые они обычно занимают в совершенной решетке. Однако в некоторых случаях энергия границы может зависеть дополнительно и от других причин.

Так, в ферромагнитных сплавах существует рассеянное магнитное поле на границах зерен, которое возникает вследствие изменения направления легкого намагничивания при переходе через границу. Существование этого рассеянного поля было установлено классическими методами, а недавно — с помощью зеркального электронного микроскопа [144]. Поскольку вопросы взаимодействия ферромагнитных доменов с межзеренными границами и его влияния на ферромагнитные свойства поликристаллов (размер доменов [145], магнитную проницаемость поликристаллов [146], кривые намагничивания и т. п.) выходят за рамки нашей книги, интересующихся этими вопросами мы отсылаем к соответствующим обзорам и учебникам по ферромагнетизму. Можно ожидать, что в ионных кристаллах с межзеренной границей, как и с дислокациями, будет связан электрический заряд [147, 148].

В кристаллах со спонтанной поляризацией и в кристаллах, поляризующихся под действием механических напряжений, определенная доля энергии границы будет обусловлена изменением направления поляризации при переходе через границу [149].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mullins W. W., Metal Surfaces, Gjostein N. A. and Roberts W. D., eds., ASM, Cleveland, Ohio, 1963, p. 17.
2. Lange F. F., *Acta Met.*, 15, 311 (1967).
3. Chalmers B., *Progr. Met. Phys.*, 3, 293 (1952).
4. Amelinckx S., Dekeyser W., *Solid State Physics*, 8, 325 (1959).
5. Chalmers B., *Proc. Roy. Soc.*, A196, 64 (1949).
6. King R., Chalmers B., *Progr. Met. Phys.*, 1, 127 (1949).
7. Smith C. S., *Trans. AIME*, 175, 15 (1948).
8. Herring C., в книге: *Physics of Powder Metallurgy*, McGraw-Hill, N. Y., 1951, p. 151.

<sup>1</sup> Строгого совпадения между рассчитанными и измеренными значениями энергии не может быть, поскольку рассчитывается внутренняя энергия, а измерения дают свободную энергию.

9. Shuttleworth R., в книге: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, N. Y., 1952, p. 343.
10. Мукера Н., *Acta Met.*, 9, 570 (1961).
11. Gleiter H., неопубликованные данные; цитируются в [99].
12. Aust K., Chalmers B., *Proc. Roy. Soc.*, A201, 210 (1950).
13. Gleiter H., *Acta Met.*, 18, 117 (1970).
14. Mullins W. W., *Acta Met.*, 4, 421 (1956).
15. Fraser M. J., Gold R. E., Mullins W. W., *Acta Met.*, 9, 960 (1961).
16. Stickels C. A., Huccke E. E., *J. Inst. Met.*, 92, 234 (1963).
17. Dunn C. G., Daniels F. W., Bolton M. J., *J. Metals*, 2, 368 (1950).
18. Dunn C. G., Daniels F. W., Bolton M. J., *J. Metals*, 2, 1245 (1950).
19. Dunn C. G., Lionetti F., *J. Metals*, 1, 125 (1949).
20. Aust K., Chalmers B., *Proc. Roy. Soc.*, A204, 359 (1950).
21. Wagner R. S., Chalmers B., неопубликованные данные.
22. McCarthy K. A., Chalmers B., *Can. J. Phys.*, 36, 1645 (1958).
23. Love G., Shewmon P., *Acta Met.*, 11, 899 (1963).
24. Moment R. L., Gordon R. B., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 570 (1964).
25. Fullman R. L., *J. Appl. Phys.*, 22, 456 (1951).
26. Hess J. B., в книге: Metal Interfaces, ASM, 1952, p. 134.
27. Friedel J., Cullity B. D., Crussard C., *Acta Met.*, 1, 79 (1953).
28. Greenough A. P., King R., *J. Inst. Met.*, 79, 415 (1951).
29. Chalmers B., King R., Shuttleworth R., *Proc. Roy. Soc.*, A193, 465 (1948).
30. Линник В. П., *ДАН СССР*, 21, 168 (1933).
31. Amelinckx S., *Amer. Physica*, 19, 1175 (1953).
32. Hilliard J. E., Cohen M., Averbach B. L., *Acta Met.*, 8, 26 (1960).
33. Gjostein N. A., диссертация, Carnegie Inst. of Technology, 1954.
34. Tolmon J. R., Wood J. G., *J. Sci. Instr.*, 33, 236 (1956).
35. Inman M. C., McLean D., Tipler H. R., *Proc. Roy. Soc.*, A273, 538 (1963).
36. Rosenhain W., Ewen D., *Inst. Met.*, 8, 149 (1912).
37. Mullins W. W., *Acta Met.*, 6, 414 (1958).
38. Dunn C. G., *Acta Met.*, 14, 221 (1966).
39. Van Vlack J. H., *J. Metals*, 3, 251 (1951).
40. Fricke R., Meyer F. R., *J. Phys. Chem.*, A181, 409 (1938).
41. Hüttig G. F., *Z. anorg. Chem.*, 247, 221 (1947).
42. Sawai I., Nishida M., *Z. anorg. Chem.*, 90, 375 (1930).
43. Udin H., Shaler A. J., Wulff J., *Trans. AIME*, 185, 186 (1949).
44. Мукера Н., *Acta Met.*, 5, 346 (1957).
45. Roberts W. M., Shewmon P., *Trans. AIME*, 224, 804 (1962).
46. Inman M. C., Khan A. R., *Phil. Mag.*, 6, 937 (1961).
47. Murr L. E., *Acta Met.*, 16, 1127 (1968).
48. Valenzuela C. G., *Trans. AIME*, 233, 1911 (1965).
49. Gleiter H., *Acta Met.*, 18, 23 (1970).
50. Gleiter H., *Z. Metallk.*, 61, 279 (1970).
51. Read W. T., Shockley W., *Phys. Rev.*, 78, 275 (1950).
52. Åström H. U., *Arkiv f. Fysik*, 8, 495 (1954).
53. Åström H. U., *Arkiv f. Fysik*, 10, 197 (1956).
54. Åström H. U., *Acta Met.*, 4, 562 (1956).
55. Kramer J. J., Pound G. M., Mehl R. F., *Acta Met.*, 6, 763 (1958).
56. Nyström J., *Arkiv f. Fysik*, 1, 359 (1949).
57. Clarebrough L. M., Hargreaves M. E., Mitchell D., West G. W., *Proc. Roy. Soc.*, A215, 507 (1952).
58. Thompson F. C., *Trans. Far. Soc.*, 17, 391 (1922).
59. Fisher J. C., Hollomon J. H., Turnbull D., *J. Metals*, 1, 691 (1949).
60. Harker D., Parker E., *Trans. ASM*, 34, 156 (1945).
61. Riegger O. K., Van Vlack L. H., *Trans. AIME*, 218, 933 (1960).
62. Ikeuye K. K., Smith C. S., *Trans. AIME*, 185, 762 (1949).
63. Stickels C. A., диссертация, University of Michigan, 1964.

64. Cahn J. W., Padawer G. E., *Acta Met.*, 13, 1091 (1965).
65. Stickels C. A., Huccke E. E., *Trans. AIME*, 230, 795 (1964).
66. Aust K. T., *Trans. AIME*, 206, 1026 (1956).
67. Wagner R. S., Chalmers B., *J. Appl. Phys.*, 31, 581 (1960).
68. Gjostein N. A., Rhines F. N., *Acta Met.*, 7, 319 (1959).
69. Rutter J. W., Aust K. T., неопубликованные данные; цитируются в книге: Surfaces and Interfaces I, Burke J. J., Reed N. L., Weiss W., eds., Syracuse Univ. Press, 1967, p. 435.
70. Shaw R. B., Johnston T. L., Stokes R. J., Washburn J., Parker E. R., Mineral Res. Laboratory Report Ser. 27, Issue 14, 1956, Univ. of Calif.
71. Nabarro F. R. N., *Adv. Phys.*, 1, 269 (1952).
72. Weinberg F., *Progr. Met. Phys.*, 8, 105 (1959); есть перевод: Вайнберг Ф., *УФМ*, 5, 126 (1963).
73. Seeger A., *Handbuch der Physik*, VII—1, 651 (1955).
74. Van Bueren H. G., Imperfections in Crystals, North Holland Publ. Co., 1961, p. 442; есть перевод: Ван Бюрен, Дефекты в кристаллах, ИЛ, 1962.
75. Read W. T., Dislocations in Crystals, McGraw-Hill, 1953; есть перевод: Рид В. Т., Дислокации в кристаллах, Металлургиядат, М., 1957.
76. Brooks H., в книге: Metal Interfaces, ASM, Cleveland, Ohio, 1951, p. 20.
77. Van der Merwe J. H., *Proc. Phys. Soc.*, A63, 616 (1950).
78. Lomer W. M., Hye J. F., *Proc. Roy. Soc.*, A212, 576 (1952).
79. Gleiter H., неопубликованные данные.
80. Aust K. T., Rutter J. W., *Trans. AIME*, 218, 1023 (1960).
81. Aust K. T., Rutter J. W., *Trans. AIME*, 221, 758 (1961).
82. Aust K. T., Rutter J. W., *Trans. AIME*, 224, 111 (1962).
83. Ferran G., Cizeron G., Aust K. T., цитируется в [69].
84. Haessner F., Schreiner M., *Z. Metallk.*, 59, 901 (1968).
85. Fullman R. L., Fisher J. C., *J. Appl. Phys.*, 22, 1350 (1951).
86. Gleiter H., *Acta Met.*, 17, 1421 (1969).
87. Fullman R. L., цитируется в книге: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, N. Y., 1952, p. 336.
88. Read G., McLean D., *Acta Met.*, 12, 401 (1964).
89. Bryant L. F., Speiser R., Hirth J. P., *Trans. AIME*, 242, 1145 (1968).
90. Blakeley J., Мукера Н., *Acta Met.*, 11, 399 (1963).
91. Bolling G. F., Winegard W. C., *J. Inst. Met.*, 86, 492 (1957/1958).
92. Zahn R., Jernkontorets Lab. for Pulvermetallurgie Stockholm, 1964.
93. Мукера Н., цитируется в обзоре: Inman M. C., Tipler H., *Met. Rev.*, 8, 105 table IV (1963).
94. Wilson T. L., Shewmon P. G., *Trans. AIME*, 236, 48 (1966).
95. Chaudhari P., Mathews J. W., в печати.
96. Shewmon P. G., Roberts W. M., в книге: Metal Surfaces, Structure Energetics and Kinetics, ASM, 1963, p. 67.
97. Shewmon P. G., в книге: Recrystallization, Grain Growth and Textures, ASM, 1966, p. 165.
98. Winterbottom W. L., в книге: Surfaces and Interfaces I, Burke J. J., Reed N. L., Weiss W., eds., Syracuse Univ. Press, 1967, p. 133.
99. Basterfield J., Miller W. A., Weatherley G., *Canad. Metallurg. Quarterly*, 8, 50 (1969).
100. Gjostein N. A., Winterbottom W. L., в книге: Fundamentals of Gas-Surface Interactions, Academic Press, 1967, p. 42.
101. Dunning W. J., в книге: The Solid-Gas Interface, vol. 1, Marcel Dekker, 1967, p. 271.
102. Miller W. A., Williams W. M., *Acta Met.*, 15, 1077 (1967).
103. Gjostein N. A., *Scripta Met.*, 3, 1 (1969).
104. Basterfield J., Miller W. A., *Scripta Met.*, 3, 343 (1969).
105. Kasen M. B., частное сообщение.
106. Hartt W. H., Bishop G. H., Bruggeman G., *J. Metals*, 20, 71 (1968).

107. Ryan H. F., Suiter J. W., цитируется в работе: Gifkins R. C., *Mat. Sci. and Eng.*, **2**, 181 (1967).
108. Fourie J. T., Weinberg F., Boswell F. W. C., *Acta Met.*, **8**, 851 (1960).
109. Hren J., *Acta Met.*, **13**, 479 (1965).
110. Henry G., Plateau J., Wache X., Gerber M., Behar I., Crussard C., *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **248**, 1510 (1959).
111. Henry G., Plateau J., Crussard C., *Rev. de Nickel*, **26**, 1 (1960).
112. Crussard C., *Berg- und Hüttenmann Monatsh.*, **107**, 53 (1962).
113. Weinberg F., неопубликованные данные; цитируются в [99].
114. Buttner F. H., Funk E. R., Udin H., *J. Metals*, **4**, 401 (1952).
115. Buttner F. H., Funk E. R., Udin H., *J. Phys. Chem.*, **56**, 657 (1952).
116. Bailey G. L. J., Watkins H. C., *Proc. Phys. Soc.*, **B63**, 350 (1950).
117. Hondros E. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A286**, 479 (1965).
118. Goux C., Montuelle J., C. E. A. Saclay 4ème Colloque de Metallurgy, Prop. des Joints de Grains, 1961, p. 149.
119. McLean D., Mykura H., *Phil. Mag.*, **14**, 1191 (1966).
120. Inman M. C., Tipler H. R., *Met. Rev.*, **8**, 105 (1963).
121. Li J. C. M., *J. Appl. Phys.*, **32**, 525 (1961).
122. Hart E. W., частное сообщение.
123. Kronberg M. L., Wilson F. H., *Trans. AIME*, **185**, 501 (1949).
124. Goux C., *C. R. Acad. Sci.*, **253**, 2970 (1961).
125. Goux C., *C. R. Acad. Sci.*, **254**, 93 (1962).
126. Goux C., *Acta Met.*, **11**, 111 (1963).
127. Biscondi M., Baroux B., Goux C., *C. R. Acad. Sci.*, **264**, 483 (1967).
128. Cottrell A. H., *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford, Clarendon Press, 1953, p. 37; есть перевод: Коттрелл А. Х., *Дислокации и пластическое течение в кристаллах*, Металлургиздат, М., 1958.
129. Stehle A., Seeger A., *Z. Physik.*, **146**, 217 (1956).
130. Read W. T., *Conf. on Mechanical Effects of Dislocations in Crystals*, Birmingham, 1954.
131. Seeger A., Schottky G., *Acta Met.*, **7**, 495 (1959).
132. Fumi F. G., *Phil. Mag.*, **46**, 1007 (1955).
133. Seeger A., Bross H., *Z. Physik*, **145**, 161 (1956).
134. Gifkins R. C., *Mater. Sci. and Eng.*, **2**, 181 (1967).
135. Архаров В. И., *ФММ*, **12** (2), 223 (1961).
136. Weins M., Chalmers B., Gleiter H., Ashby M., *Scripta Met.*, **3**, 601 (1969).
137. Weins M., Gleiter H., Chalmers B., *Scripta Met.*, **4**, 235 (1970).
138. Fletcher N. H., Adamson D., *Phil. Mag.*, **14**, 99 (1966).
139. Erginsoy C., Vineyard G. H., Englert F., *Phys. Rev.*, **133**, 595 (1964).
140. Doyama M., Cotterill R. M., *Phys. Letters*, **13**, 110 (1964).
141. Doyama M., Cotterill R. M., *Phys. Letters*, **14**, 79 (1965).
142. Smoluchowski R., *The Physics of Powder Metallurgy*, Kingston W., ed., McGraw-Hill, N. Y., 1951, p. 82.
143. Weins M., Gleiter H., Chalmers B., *J. Appl. Phys.*, **42**, 2639 (1971).
144. Mayer L., *J. Appl. Phys.*, **30**, (7) 1101 (1959).
145. Carey R., Isaac E., *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 1513 (1965).
146. Walker R. E. S., *Acta Met.*, **3**, 293 (1955).
147. Eshelby J. D., Newey C. W. A., Pratt P. L., Lidiard A. B., *Phil. Mag.*, **3**, 75 (1958).
148. Bassani P., Thomson R., *Phys. Rev.*, **102**, 1264 (1956).
149. Kanzig W., *Ferroelectrics and Antiferroelectrics*, Academic Press, N. Y., 1957.
- 150\*. Таока Т., Furubayashi E., Takeuchi S., „Gonio-microscope” and its metallurgical applications, *J. Appl. Phys., Japan*, **4** (2), 120 (1965).

## СЕГРЕГАЦИЯ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

В многокомпонентных однофазных системах на границах зерен могут возникать локальные изменения состава. Это явление называется сегрегацией по границам зерен. Подобные локальные изменения состава в приграничных областях могут быть обусловлены неравновесностью условий в этих областях, например, из-за преимущественного протекания различных фазовых превращений в области границы, диффузии межузельных атомов растворенных компонентов к границам зерен, которые действуют как стоки для точечных дефектов, или преимущественной диффузии растворенных компонентов вдоль межзеренных границ. Однако на границах или вблизи межзеренных границ могут также существовать и локальные изменения состава в равновесии с матрицей. Настоящая глава посвящена рассмотрению именно такой *равновесной сегрегации* на межзеренных границах. Некоторые вопросы неравновесной сегрегации будут затронуты в главах, посвященных диффузии по межзеренным границам и взаимодействию межзеренных границ с вакансиями (миграции межзеренных границ). В первой части настоящей главы мы рассмотрим экспериментальные данные по сегрегации на межзеренных границах. Вторая часть будет посвящена теоретическим аспектам этого явления.

Сегрегации по границам зерен посвящены несколько обзоров, вышедших в последние годы [1—4]. Цель данной статьи — довести рассмотрение этого вопроса до настоящего времени и связать имеющиеся экспериментальные данные по сегрегации с современными представлениями о структуре межзеренных границ.

## 3.1. Экспериментальные методы и результаты

Для исследования сегрегации по межзеренным границам применяется несколько экспериментальных методов. Поскольку интерпретация наблюдений и ценность полученных результатов тесно связаны с надежностью использованных методов исследования, мы не будем обсуждать экспериментальные методы и результаты по отдельности: наиболее целесообразно, по-видимому, обсуждать их вместе по мере того, как будет рассматриваться каждый метод, а в конце раздела кратко суммировать все данные еще раз.

Методы, используемые для обнаружения сегрегации на границах зерен, можно разделить на две группы: прямые и косвенные. Преимущество косвенных методов состоит в том, что они проще и более многочисленны. Однако у них есть и серьезный недостаток: они позволяют сделать лишь качественный вывод о существовании области (слоя) сегрегации на границе. Чтобы определить количество сегрегировавшего материала, необходимо воспользоваться какой-либо физической моделью, которая позволяет перевести полученные данные на количественный язык. В большинстве случаев эти физические модели не вполне адекватно отражают действительную картину. Прямые методы допускают количественное, или по крайней мере полуколичественное, определение степени сегрегации, но, как правило, использование их связано с рядом трудностей, и они имеют ограниченную применимость. Необходимо заметить, что ни один из известных в настоящее время методов не позволяет проводить точные измерения сегрегации в области «ядра» границы и в областях кристаллической решетки, примыкающих к границе. Однако приблизительно оценить сегрегацию в обеих этих областях, по-видимому, можно с помощью автоионной микроскопии и спектроскопии.

### 3.1.1. Прямые методы обнаружения сегрегации на границах зерен

#### *Химическое травление*

Основная идея метода химического травления состоит в удалении небольшого количества материала из области границы с помощью какой-либо химической реакции. Анализ (химический или с помощью метода радиоактивных индикаторов) раствора-травителя после травления дает среднюю концентрацию компонентов в удаленном материале. Этот метод применяется для исследования сегрегации по границам зерен в виде нескольких вариантов. Основное затруднение при его использовании состоит в том, чтобы ограничить взаимодействие травителя с материалом непосредственно областью границы.

Дин и Дэви [5] пытались решить эту задачу следующим образом: они наносили на поверхность полированного образца тонкий слой воска и затем процарапывали этот слой в тех местах, где проходит межзеренная граница. В своем исследовании они использовали сплавы  $Cu - Zn$  различных составов и нашли, что если взаимодействие травителя с образцом ограничено областью, простирающейся в обе стороны от границы не больше чем на несколько микрон, то разница в концентрации компонентов между областью межзеренной границы и внутренними областями зерен может достигать 0,5%.

Для того чтобы обеспечить преимущественное травление материала в области границы и свести к минимуму взаимодействие травителя с материалом самих зерен, Коэн и др. [6] использовали специальный химический травитель, обладающий селективным воздействием на область границы. Аналогичный метод был применен Кулоном и др. [7] для обнаружения сегрегации серы по межзеренным границам в  $\alpha$ -Fe.

Другая модификация метода травления была использована для изучения сегрегации азота в хромоникелевых сталях [8], фосфора в железе [9], марганца в хромоникельмарганцевых сталях [10] и азота в интерметаллическом соединении  $AgMg$  [11]. Метод заключается в следующем: образец раскаляется в условиях, которые обеспечивают получение межкристаллитного разлома; затем с поверхности разлома химическим травлением снимается очень тонкий слой материала. При этом принимается, что межкристаллитный разлом происходит точно по границам зерен, так что обе поверхности разлома являются как раз теми областями зерен, которые представляли границы, существовавшие в этом поликристаллическом материале до разрушения.

Архаров и др. [8] нашли из анализа травителя после травления поверхности разлома, что в хромоникелевых сталях концентрация фосфора в поверхностном слое разлома (толщиной  $\sim 0,3$  мкм) была приблизительно на 70% выше, чем в объеме материала. Инман и Типлер [9] на основании своих результатов пришли к выводу, что в твердых растворах  $P$  в  $Fe$  концентрация  $P$  в области межзеренных границ была в 30—40 раз больше, чем средняя концентрация его внутри зерен. Однако эта величина была поставлена под сомнение [12] по термодинамическим соображениям. Последующие эксперименты с помощью электронной микроскопии в соединении с методом экстракционных (угольных) реплик [13] показали наличие выделений на поверхности разлома, проходящей через межзеренные границы. Следовательно, наблюдаемая повышенная концентрация фосфора в сплавах  $Fe - P$  по крайней мере частично должна быть приписана процессам выделения.

Вестбрук и Вуд [14] анализировали состав межзеренных границ в образцах  $AgMg$ , в которых межкристаллитное разрушение производилось путем выдержки их в атмосфере азота. Они обнаружили, что концентрация азота в приграничных областях (толщиной  $\sim 10$  мкм) была приблизительно в 25 раз выше, чем в объеме материала.

Однако в некоторых сплавах равновесную сегрегацию по границам зерен обнаружить с помощью метода химического травления не удастся. Например, Клифтон и Смит [14] нашли, что в оловянистой бронзе изменение состава в последовательных срезах толщиной 0,02 мм, параллельных границе, не превышает 0,1 ат. %.

Мейрих [15] недавно усовершенствовал метод химического травления. Он научился снимать слои толщиной 50 Å и использовал этот метод для исследования адсорбции радиоактивного фосфора на границах в железе. Однако имеются некоторые сомнения относительно однородности слоев, поскольку содержание фосфора часто оказывалось наибольшим в третьем стравленном слое вместо первого.

Рассмотренные выше примеры убедительно показывают главный недостаток метода химического травления, а именно: различие в концентрации растворенного компонента между удаленной приграничной областью и внутренними областями зерен невозможно строго соотносить с истинным концентрационным профилем слоя, в котором наблюдается сегрегация. Имеются косвенные данные, свидетельствующие о том, что сегрегация во многих случаях ограничивается слоем толщиной в несколько периодов решетки по обе стороны от границы. Так как при химическом травлении удаляется слой толщиной по крайней мере 100 атомных плоскостей, а во многих случаях и гораздо больше, с помощью этого метода мы не можем получить точной информации о распределении растворенного компонента в непосредственной окрестности границы.

#### Оже-спектроскопия

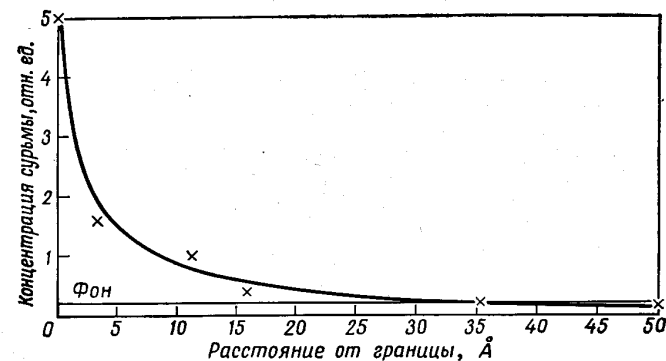
Наиболее эффективным (из имеющихся в настоящее время) методом изучения сегрегации по границам зерен в хрупких сплавах является, по-видимому, оже-спектроскопия. Детальное описание этого метода можно найти в работах Палмерга и Родина [16, 17] и Харриса [18, 19]. Метод оже-спектроскопии, подобно всем спектроскопическим методам вообще, основывается на анализе спектра излучения (частиц) с характеристической энергией, испускаемого возбужденным материалом. При электронной бомбардировке материала испускаются оже-электроны. Они могут быть обнаружены в виде пиков в распределении вторичных электронов. Поскольку положение этих пиков для каждого конкретного материала является специфическим, наличие таких пиков указывает на присутствие элементов, которым соответствуют наблюдаемые характеристические энергии.

Харрис [18] показал, что четкость спектра оже-электронов можно сильно увеличить, используя метод «дифференцирования» энергетического распределения вторичных электронов путем модуляции возмущения и применения синхронного детектирования. Наблюдаемые при этом оже-линии представляют чувствительный индикатор легких элементов, хотя вполне хорошие спектры были получены даже для таких тяжелых элементов, как золото.

Поскольку при бомбардировке электронами возбуждаются и испускать оже-электроны могут лишь атомы, лежащие в непосред-

ственной близости от поверхности (на расстоянии от поверхности, не превышающем глубину проникновения первичных электронов и оже-электронов), с помощью данного метода можно исследовать лишь поверхностный слой образца. Поэтому применение этого метода ограничено обнаружением поверхностных загрязнений и сегрегации близ поверхности или анализом чистой поверхности разлома.

Маркус и Палмберг [20] использовали оже-спектроскопию для обнаружения сегрегации примесей на межзеренных границах в



Фиг. 3.1. Относительная концентрация сурьмы, измеренная методом оже-спектроскопии, в функции расстояния от границы [20].

стали AISI3340 и для выяснения роли примесей в охрупчивании этого материала. Сталь подвергалась аустенизации при 1250° С, закаливалась в масло, затем подвергалась старению в течение 1 ч при 625° С и закаливалась в воду. Охрупчивание сплава производилось в интервале 400—600° С путем ступенчатого охлаждения по методу, описанному Лоу и др. [21]. Охрупченные образцы разрушали в вакууме. Оже-спектроскопия поверхностей разлома показала, что концентрация Sb в поверхностном слое была около 10%, тогда как в объеме образца она равнялась  $3 \cdot 10^{-2}$  %.

Чтобы оценить глубину области сегрегации, поверхность разлома подвергалась бомбардировке ионами Ag<sup>+</sup> с целью удаления тонких слоев материала<sup>1</sup>. Фиг. 3.1 показывает изменение относительной концентрации Sb, наблюдаемое методом оже-спектроскопии при последовательном удалении тонких слоев поверхности,

<sup>1</sup> Недавно был поднят вопрос о точности и воспроизводимости методики удаления тонких слоев материала ионной бомбардировкой. В настоящее время этот вопрос до конца еще не решен.

бомбардированной ионами  $Ag^+$ . Было обнаружено, что и концентрация  $Cr$  и  $Ni$  в области границ зерен также несколько выше, чем в объеме зерен, но сегрегация этих примесей выражена слабее, чем в случае  $Sb$ . Как показывают экспериментальные данные [21], для получения сильного охрупчивания обязательно требуется присутствие в стали  $Cr$  и  $Ni$ ; это свидетельствует о том, что между  $Sb$  и данными элементами существует химическое взаимодействие.

#### Авторадиография

Авторадиографический метод позволяет обнаруживать повышенную концентрацию некоторых элементов путем использования радиоактивных изотопов этих элементов. Повышенная концентрация радиоактивного изотопа на границах приводит к усилению радиации из этих частей образца по сравнению со всеми остальными областями. Регистрация излучения может производиться или фотографическим методом, или с помощью счетчиков.

С помощью метода радиографии сегрегация по границам зерен исследовалась в следующих системах:  $Po$  в сплавах  $Pb - Bi$  [22—25],  $S$  в  $Fe$  [26—28],  $Ag$  в  $Cu$  и  $Sn$  [28—31],  $Ni$  в  $Al_2O_3$  [32],  $Tl$  в  $Sn$  [33],  $P$  в  $Fe$  [34—36].

Кулон и др. [28] измеряли количество сегрегировавшей серы на границах зерен в  $Fe$  в функции ориентационного соотношения между кристаллами и пришли к выводу, что степень сегрегации не одинакова для всех большеугловых границ, а зависит от угла разориентации зерен. В случае когерентных двойниковых границ и малоугловых границ степень сегрегации была очень небольшой. Эти наблюдения находятся в согласии с экспериментами по травлению [28], в которых использовался специальный травитель, очень чувствительный к наличию малых количеств примесей. В железе высокой чистоты скорость травления межзеренных границ была гораздо более равномерной, чем в железе, содержащем небольшое количество ( $5 \cdot 10^{-3}\%$ ) серы.

Некоторые авторы [37—39] отрицают наличие равновесной сегрегации по границам зерен и приписывают повышение концентрации меченых атомов на границах поверхностным эффектам. Однако было показано, что четкие авторадиограммы можно получить и после того, как исходная поверхность удалена полировкой [22, 28]. Этот результат ясно указывает на то, что обнаруживаемое авторадиографией увеличение концентрации растворенного компонента в области границ по крайней мере в некоторых случаях объясняется не поверхностными эффектами, а именно равновесной сегрегацией.

Хотя авторадиография — очень элегантный и мощный метод изучения сегрегации, она имеет довольно ограниченное применение. Теоретические соображения [40, 41] указывают, что для по-

лучения надежной картины концентрация радиоактивного изотопа на границе должна быть в общем случае в  $10^2 - 10^3$  раз выше, чем в объеме зерна. Возможность наблюдения сегрегации зависит также от глубины проникновения излучения в исследуемое вещество. Если излучение взятого изотопа характеризуется небольшой глубиной проникновения (высоким коэффициентом поглощения), то в большинстве случаев обнаружить сегрегацию такого изотопа невозможно.

Вследствие этих ограничений метод авторадиографии не применим для исследования многих сплавов, поскольку вполне может оказаться [40], что, даже когда сегрегация по границам зерен существует, ее невозможно обнаружить с помощью этого метода.

#### Радиоактивационный анализ

Радиоактивационный анализ — метод, аналогичный авторадиографическому. Образец подвергается облучению протонами или нейтронами с целью вызвать активацию сегрегировавших элементов. После облучения уровень радиации, обусловленный активированными атомами, будет пропорционален их концентрации. Повышенная концентрация компонента на границах зерен вызывает усиление излучения из этих областей. Для измерения интенсивности испускаемого излучения можно использовать те же методы регистрации, что и в случае авторадиографии (фотопленку или счетчики). Этот метод был успешно применен для исследования нескольких сплавов [10, 42—46]. Однако равновесная сегрегация была установлена не во всех системах [10, 42, 43]. Томпсон [46] показал наличие сегрегации  $V$  по границам зерен в  $Fe$ , используя для активации реакцию  ${}^5_1B^{10} + {}^1_0n \rightarrow {}^4_2He + {}^3_3Li$ . Результаты Томпсона находятся в согласии с другими наблюдениями [47].

Хотя радиоактивационный анализ позволяет обнаружить повышение концентрации некоторых элементов в области границ зерен, он не дает возможности точно локализовать область, в которой имеет место сегрегация, или получить какие-либо данные о концентрационном профиле. То же самое относится и к методу авторадиографии. Поскольку радиоактивационный анализ аналогичен авторадиографическому, все те ограничения, которые были рассмотрены в предыдущем разделе, относятся и к нему [40, 41].

#### Электронный микронзондовый анализ

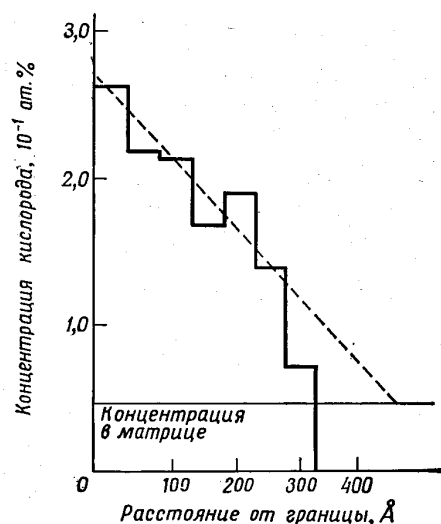
Успешное применение электронного микронзондового анализа для изучения выделений и включений наводит на мысль о возможности использовать его и для исследования сегрегации по границам зерен. Однако разрешающая способность существующих в



настоящее время микронзондов ( $10^3$ — $10^4$  Å [48]) недостаточна для выявления концентрационного профиля сегрегации в области границ зерен. Поскольку пограничная сегрегация во многих случаях, по-видимому, ограничивается областями толщиной в несколько межплоскостных расстояний, для построения концентрационного профиля необходима разрешающая способность хотя бы  $10$ — $50$  Å<sup>1</sup>. Такое высокое разрешение могут обеспечить, вероятно, только оже-спектроскопия [20], автоионная микроскопия и в некоторых особых случаях метод дислокационных пар [49, 50] (см. стр. 106).

#### Автоионная микроскопия

Детальное исследование процессов сегрегации возможно с помощью метода автоионной микроскопии, который обеспечивает разрешение около  $2$  Å. К сожалению, в настоящее время приме-



Фиг. 3.2. Гистограмма, количественно характеризующая изменение концентрации кислорода в области межзеренной границы в  $\text{Ig}$  в функции расстояния от границы [53].

нение автоионной микроскопии все еще ограничивается металлами и сплавами с высокими температурами плавления.

Автоионная микроскопия впервые была применена Брэндоном и др. [51] для исследования сегрегации азота на границах

<sup>1</sup> В случае электронно-зондового микроанализа получить разрешающую способность выше  $\sim 100$  Å, по-видимому, невозможно в принципе из-за влияния процессов рассеяния.

зерен в вольфраме. Сегрегация не была обнаружена. Брэндон и др. [51] и Ральф [52] показали наличие сегрегации родия на границах зерен в вольфраме. Фортес и Ральф [53] исследовали сегрегацию кислорода по границам зерен в иридии. Атомы кислорода давали яркие пятна на поле изображений ионов иридия. Подсчитывая число атомов кислорода, располагающихся в области границы, можно построить концентрационный профиль зон сегрегации. Ширина областей сегрегации кислорода была около  $450$  Å с каждой стороны границы (фиг. 3.2). Кроме того, была обнаружена корреляция между концентрацией кислорода и степенью когерентности границы. Заметная сегрегация наблюдалась только в случае границ с плохим сопряжением решеток. При содержании кислорода в матрице, равном  $4,7 \cdot 10^{-2}\%$ , на границах с плохим сопряжением концентрация доходила до  $0,3\%$ .

Райан и Сьютер [54] исследовали сегрегацию примесей на границах зерен в вольфраме. Согласно их наблюдениям, концентрация примесей на границах по крайней мере на порядок выше, чем в матрице. Однако область сегрегации очень узка ( $\sim 4$  Å).

#### Люминесцентные методы

В последние годы для исследования сегрегации на границах зерен стали применять люминесцентные методы. Иллингуорс [55] показал с помощью люминесцентной фотографии наличие сегрегации примесей по границам зерен в активированных оловом кристаллах КВг. Полоса поглощения этого фосфора имеет максимальную интенсивность при  $2650$  Å, а соответствующая полоса испускания лежит полностью в видимой области. Поликристаллические образцы выращивались из расплава. С одной и той же области кристалла получали люминесцентную фотографию и фотографию в прошедшем через кристалл видимом свете. Сравнение фотографий свидетельствует о том, что люминесценция наблюдается на границах зерен.

Эксперименты показывают, что эффект люминесценции обусловливается неравномерным распределением атомов активирующей примеси. Было обнаружено, что концентрация примеси, сегрегировавшей на границах, сильно уменьшается с повышением температуры.

Аналогичный метод был использован Ван дер Ворстом и Декейзером [56], чтобы показать сегрегацию ионов Ag на дислокационных стенках в кристаллах NaCl, активированным серебром. Имеются сообщения об аналогичных наблюдениях в кристаллах GaP [57, 58]. Уиггинс [59] сообщает о том, что он наблюдал электролюминесценцию на границах между кристаллами, разориентированными на угол больше  $30^\circ$  (за исключением двойниковых). Одновременно было замечено, что в таких кристаллах границы

зерен вызывают возникновение областей *n*-типа в материале *p*-типа при низких температурах (вблизи комнатной); это заставляет думать, что оба эффекта обусловлены сегрегацией примесей.

#### *Неупругое рассеяние электронов*

Высокое разрешение, обеспечиваемое электронным микроскопом, позволяет предполагать возможность применения методов электронной микроскопии для исследования сегрегации. Канди и др. [60] исследовали сегрегацию на границах зерен в сплаве Al — 7 вес. % Mg с помощью энергоанализирующего электронного микроскопа. Микроанализ производится при больших увеличениях на образцах, исследуемых в проходящих электронах. Метод основывается на том, что при прохождении через образец электроны теряют часть своей энергии. Эти потери специфически зависят от состава материала. Определяя энергетический спектр электронов, прошедших через образец, в сплавах Al — Mg удавалось измерить разность концентраций Mg около 1 вес. %. Пространственное разрешение этого метода — около 100 Å. Энергетические потери электронов измеряются с помощью электростатического анализатора [61]. Канди и др. [60] применили этот метод для изучения процессов неравновесной сегрегации. Попытки применить его для исследования равновесной сегрегации пока не принимались.

### 3.1.2. Косвенные методы обнаружения сегрегации на границах зерен

#### *Травление границ зерен*

Эксперименты по травлению поликристаллов алюминия высокой чистоты показали [62], то для образования ямок травления требуется локальное повышение концентрации примесей в пленке  $Al_2O_3$ , имеющейся на поверхности. Было обнаружено, что границы зерен устойчивы к воздействию химического травителя, если травление производить немедленно после электрополировки, но очень сильно реагируют с ними, если травление производится через несколько дней. Этот эффект естественно связать с изменением содержания примесей в пленке  $Al_2O_3$  в тех местах, где границы зерен выходят на поверхность. Сразу после электрополировки концентрация примеси слишком низка и травление не идет. Однако за несколько дней атомы примеси, сегрегировавшей на границе, могут продиффундировать вдоль границы из Al в поверхностную пленку  $Al_2O_3$ ; это приведет к локальному повышению содержания примеси на поверхности образца в области границы.

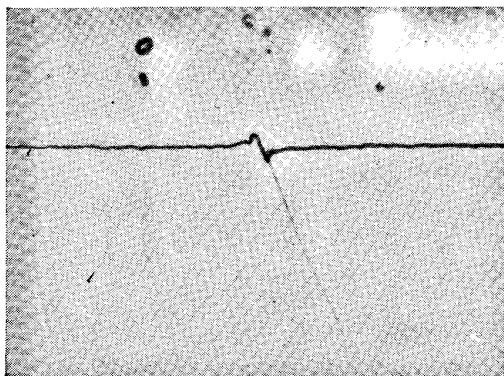
В пользу такой интерпретации говорят проведенные на этом же материале эксперименты [63]. Алюминиевые листы подвергались электрополировке сразу после закалки от  $350^\circ C$ , затем протравливались немедленно после электрополировки и повторно с интервалами в 2, 4 и 6 недель. Все это время образцы находились при комнатной температуре. Исследование протравленной поверхности производилось с помощью электронной микроскопии методом реплик. На поверхности свежеприготовленных образцов ямки травления отсутствовали. После двухнедельной выдержки ямки травления появлялись на некоторых образцах, а после четырех- или шестинедельной — почти на всех образцах. На небольшом числе образцов ямки травления не появлялись на границах и после длительной выдержки. Эти эксперименты позволяют предполагать, что образование ямок травления обусловлено диффузией примесей через поверхностный окисный слой. Поскольку большая часть ямок травления образовывалась вдоль границ зерен, это указывает на концентрирование примесей в области границ. На некоторых границах (в работе [63] не указывается, на каких именно) ямки травления отсутствовали. Этот эффект можно интерпретировать как обусловленный различиями в сегрегации примесей на различных границах.

Метод травления использовался также для демонстрации сегрегации фосфора и серы по границам зерен в Fe. Использовался специальный травитель, скорость травления в котором сильно зависела от содержания P и S в материале [28, 34]. Было обнаружено, что сегрегация серы наблюдалась лишь на некоторых границах; ориентационные соотношения, отвечающие этим границам, не определялись.

Дополнительные свидетельства существования сегрегации на границах зерен были получены из экспериментов по термическому травлению и из исследования поведения границ зерен в тонких электрополированных фольгах. Микура [64] наблюдал аномальные изменения профиля канавок термического травления в загрязненном никеле. Этот эффект интерпретировался как обусловленный главным образом сегрегацией примесей на границах зерен, поскольку в материале высокой чистоты аналогичные эффекты не наблюдались.

На существование сегрегации по границам зерен указывает также аномальное поведение границ зерен во время электрополировки. Многие авторы, исследовавшие тонкие фольги железа, содержащего C и N, методом реплик и с помощью трансмиссионной электронной микроскопии, на границах зерен наблюдали образование не канавок, а гребней [65—70]. Образование гребней происходило только в отожженном нормализованном или закаленном состоянии, если же образец нагревался на воздухе до  $850^\circ C$  или отжигался в водородной среде, образовывались обычные канавки. На об-

разцах, содержащих меньше  $10^{-2}\%$ С, гребни не возникали. Эти наблюдения заставляют думать, что образование гребней обуславливается сегрегацией углерода или, возможно, азота на границах зерен. В пользу такой интерпретации говорит тот факт, что эффект отсутствует, когда после продолжительного отжига происходит выделение карбидов или нитридов.



Фиг. 3.3. Образование «гребня и канавки» при травлении в месте выхода межзеренной границы на поверхность. Горизонтальное увеличение  $\times 2000$ , вертикальное  $\times 20\ 000$  [75].

Образование гребней на границах зерен происходит и при травлении некоторых сплавов цветных металлов, например CuBi [71, 72], CuSb [73], Cu — Zn — Sb [74], Cu — Sn и Cu — Sn — P [75], Cu — Zn — Sn [76]. Однако в этих сплавах эффект оказывается несколько иным, чем в железе. В железе образуется простой гребень, тогда как в сплавах чаще всего образуются «гребень и впадина». Профиль такой границы показан на фиг. 3.3.

Эффект образования гребня и впадины чувствителен к ориентационному соотношению между зернами и к ориентации границы. Например, в местах, где на границе оканчивается двойник, гребень и впадина меняются местами. Было обнаружено, что вдоль искривленной границы величина эффекта изменяется, но бывает одинаковой в тех частях, где граница имеет одну и ту же ориентацию. По-видимому, все эти эффекты связаны с присутствием сегрегировавшего элемента на границах зерен, потому что они зависят от состава твердого раствора и от режима термообработки и не наблюдаются в чистой меди.

Поскольку эффект образования гребня связан с присутствием второго элемента, можно было бы предположить, что он обусловлен

выделениями. Однако следующие наблюдения противоречат такой интерпретации:

1. После продолжительного отжига никаких изменений не наблюдается [75, 77, 78]. Если бы эффект был обусловлен маленькими частичками, можно было бы ожидать укрупнения частиц в процессе отжига (оствальдовское созревание).

2. В сплавах меди эффект образования гребня и впадины наблюдался в однофазной области.

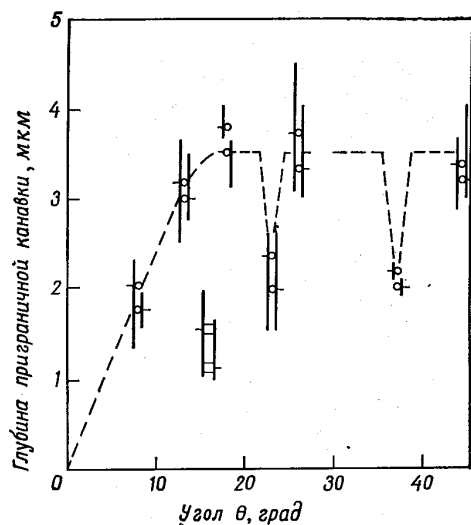
3. После миграции границы зерна эффект наблюдался на границе в новой позиции, тогда как на прежнем месте отсутствовал. Это говорит о том, что растворенный компонент концентрируется на границе в новой позиции, оставаясь в твердом растворе.

Имеется несколько работ [79—84], в которых авторы исследовали взаимосвязь между скоростью травления границы зерна и ориентационным соотношением между зернами. Если мы примем, что скорость травления вдоль границы однозначно связана (например, прямой пропорциональностью) с количеством примеси, сегрегировавшей на границе, мы можем получить из этих измерений по крайней мере качественное соотношение между количеством примеси, сегрегировавшей на границе, и ориентационными параметрами.

Анора и Метцгер [83] измеряли скорость коррозии в бикристаллах алюминия высокой чистоты вдоль границ наклона типа  $[100]$ . Природа остаточных примесей в этих кристаллах неизвестна. Наблюдаемая скорость коррозии в пределах точности измерений не зависела от угла разориентации зерен, за исключением углов, равных  $23$  и  $37^\circ$ . Скорости коррозии вдоль этих полукогерентных границ, характеризующихся высокой плотностью узлов совпадения, были гораздо меньше, чем для всех остальных границ (фиг. 3.4). Аналогичные результаты были получены в работах Гу [80—82, 85]. Наблюдаемые им скорости коррозии в Al высокой чистоты в случае  $60$ -градусных границ наклона  $[111]$  и  $45$ -градусных границ  $[100]$  были намного ниже, чем для произвольно ориентированных большеугловых границ.

Измерения подвижности и энергии межзеренных границ (см. соответствующие главы нашего обзора) позволяют предположить, что полукогерентные и некогерентные границы очень сильно различаются в отношении сегрегации примесей. Поэтому кажется вполне вероятным, что наблюдаемые различия скоростей коррозии в случае границ этих двух разных типов по крайней мере частично обуславливаются сегрегационными эффектами. Однако вполне вероятно, что различное химическое поведение полукогерентных и некогерентных границ обусловлено не только различной сегрегацией растворенных компонентов, но также различной атомной структурой границ этих типов (гл. 1).

Детальный механизм коррозии вдоль межзеренных границ и его связь со структурой границы в настоящее время понятны не до конца. Возможная модель межкристаллитной коррозии была недавно выдвинута Аустом и др. [86]. В этой модели существенное внимание уделяется сегрегации по границам зерен. Исследования электрохимического механизма коррозии нержавеющей стали [87,



Фиг. 3.4. Зависимость глубины приграничной канавки травления от угла разориентации зерен  $\theta$  в бикристаллах алюминия. Симметричные границы наклона [100]; за угол разориентации принят угол между плоскостями (001) кристаллов; травление в течение 10 дней в 16%-ной соляной кислоте [83].

88] показали, что ионы элементов-окислителей деполаризуют катодный потенциал. Однако причиной локализации анодной активности в области границ зерен могут быть и неоднородности или существование различий состава между зёрнами и межзеренными границами, обусловленное сегрегацией по границам зерен. Эти химические различия обеспечивают движущую силу процесса локальной коррозии. Поэтому было высказано предположение [86] о том, что межкристаллитная коррозия аустенитной нержавеющей стали связана с присутствием непрерывных «дорожек» или второй фазы, или областей сегрегации примесей по межзеренным границам. Некоторые данные, полученные при измерениях скоростей коррозии и при электронно-микроскопических исследованиях [86, 89—92], свидетельствуют в пользу этой модели. Хотя предложенная модель была проверена только на примере нержа-

вующей стали, она может оказаться применимой и к другим сплавам. Недавно был дан обзор химических, электрохимических и технических аспектов проблемы зернограницной коррозии [93].

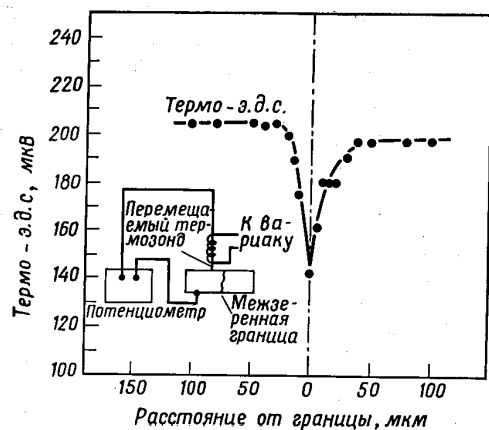
#### Травление «фантомных» границ

В выращиваемых из расплава кристаллах сплавов Zn — Au [94] или разбавленных сплавов Cd или Ni [95—97] наблюдается узор из тонких линий, очень похожий по виду на картину пересекающихся межзеренных границ в поликристаллических образцах. Однако рентгеновское исследование показывает, что эти линии не являются границами зерен. Эти линии называются границами-фантомами или границами-призраками. В настоящее время принято считать, что такие границы-призраки обусловлены оторвавшимися от мигрирующих границ примесными атмосферами. В некоторых сплавах наблюдаются фантомные границы из окисных частиц [98]. Принято считать, что эти призрачные следы из частиц образуются, когда вначале происходит рост частиц на границах зерен, а впоследствии границы зерен, мигрируя, отрываются от этих частиц.

#### Измерения электрохимического потенциала

Было обнаружено, что электрохимический потенциал образца, содержащего межзеренные границы, зависит от чистоты и термической предыстории образца. Были проведены измерения на поликристаллах и на поверхностях интеркристаллитного разлома [99, 100]. Чтобы получить потенциал межзеренных границ, поверхность поликристаллического образца маскировалась с помощью изолирующего материала (например, воска) таким образом, что в контакте с электролитом были только области межзеренных границ, а поверхность самих зерен оставалась изолированной. В этих экспериментах было найдено, что разность потенциалов между зёрнами и их границами зависит от концентрации примесей в материале. Этот результат находится в согласии с представлением о существовании равновесной сегрегации примесей на границах зерен.

Вестбрук и др. [101] измеряли разность потенциалов между горячим подвижным вольфрамовым зондом и поверхностью бикристалла свинца, содержащего  $3,5 \cdot 10^{-3}\%$  Sn (фиг. 3.5). Когда зонд пересекал границу, наблюдалось изменение разности потенциалов приблизительно на 30%. Поскольку в чистом образце такое изменение отсутствовало, этот эффект был приписан сегрегации примесей на границе зерен. Ширина наблюдаемой области сегрегации была около 70 мкм.



Фиг. 3.5. Изменение величины термо-э.д.с. при переходе через межзеренную границу в бикристалле очищенного зонной плавкой свинца, содержащего  $3,5 \cdot 10^{-3} \% \text{Sn}$  [101].

#### Рентгеновские измерения

Для обнаружения сегрегации на межзеренных границах были разработаны три метода, в которых используется рассеяние рентгеновских лучей.

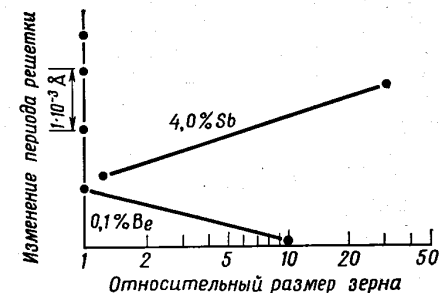
**Измерения параметров решетки.** В поликристаллическом образце положения главных дифракционных линий, получаемых при когерентном рассеянии рентгеновских лучей, соответствуют периодам кристаллической решетки зерен. Известно [102], что во многих системах периоды решетки твердых растворов сильно зависят от содержания растворенного компонента. Поэтому с помощью методов рентгеновской дифракции в принципе можно определять очень маленькие изменения содержания растворенного компонента в образце. Этот эффект был использован советскими авторами [34, 104—108, 110] для наблюдения сегрегации по границам зерен. Измерения производились следующим образом.

Сначала измерялся период решетки образца после закалки, т. е. в состоянии, когда все растворенные атомы находятся в твердом растворе в решетке зерен. Затем период решетки измерялся после продолжительного отжига, производимого с целью вызвать сегрегацию растворенных атомов на границах зерен. В результате сегрегации растворенные атомы переходят из решетки зерна в приграничные области, поэтому концентрация растворенных компонентов в решетке зерна уменьшается. Это уменьшение можно измерить рентгеновскими методами. Количество растворенного ком-

понента, сегрегировавшего на границах зерен, будет зависеть от энергии связи между атомами этого компонента и поверхностью раздела, а также от площади границ. Следовательно, в образце с маленькой величиной зерна должно наблюдаться сравнительно большое изменение периода решетки при сегрегации примесей на границах зерен. С увеличением размера зерна эффект уменьшается. Фиг. 3.6 [105, 106] показывает наблюдаемое изменение периода решетки в образцах с различным размером зерна, обусловленное

сегрегацией атомов Sb и Be на межзеренных границах в меди. Этот метод позволяет производить точные измерения только в том случае, если к границам зерен сегрегирует один элемент. Одновременная сегрегация двух элементов приводит к затруднениям в интерпретации результатов, поскольку различные примеси могут вызывать противоположные изменения периода решетки материала-растворителя. Поэтому одновременная сегрегация двух элементов может давать очень маленькое изменение периода решетки, даже когда происходит сильная сегрегация.

**Измерения интенсивности фона рентгеновских лучей.** Для измерения ширины области сегрегации можно использовать измерение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в областях между двумя брэгговскими линиями [107, 111—114]. Поскольку рассеяние рентгеновских лучей на границе зерен, которая окружена облаком атомов примеси, носит очень сложный характер, при интерпретации наблюдений прибегают к следующим, возможно, не вполне корректным упрощениям. Рассеяние рентгеновских лучей на поликристаллическом образце (содержащем межзеренные границы, окруженные атомами сегрегировавшего компонента) и на порошке, приготовленном из монокристалла и имеющем такой же размер зерна, как в поликристалле, измеряется в одном и том же интервале углов отражения, и принимается, что при рассеянии на порошке имеют место все эффекты, обусловленные размером частиц, так что различия, наблюдаемые между картинами рассеяния на порошке и на поликристалле, обусловлены исключительно рассеянием на границах и на облаках атомов сегрегировавшего компонента, окружающих эти границы. Чтобы рассчитать тол-



Фиг. 3.6. Зависимость периода решетки поликристаллов сплавов меди с сурьмой и бериллием от размера зерна, приписываемая сегрегации растворенного компонента на границах зерен [105, 106].

щину области сегрегации из данных по рассеянию, дополнительно принимается, что поликристалл можно рассматривать как структуру, состоящую из совершенных зерен, разделенных жидкоподобным слоем определенной толщины. Толщина этого слоя выбирается такой, чтобы расчетная интенсивность фона была приблизительно равна наблюдаемому различию интенсивностей фона при рассеянии на порошке и на поликристалле. Полученные результаты дают толщину области границы (при наличии сегрегации) от нескольких сотен до нескольких тысяч ангстрем. Этот результат не согласуется с другими прямыми и косвенными определениями толщины границ (произведенными, например, с помощью автоионной микроскопии или на основе электронно-микроскопических измерений энергии межзеренных границ). Очевидно, что некоторые предположения, упрощающие интерпретацию рентгеновских измерений в данном случае, необходимо пересмотреть. Поскольку применение этого метода основано на целом ряде упрощений и предположений, которые не всегда возможно или, во всяком случае, нелегко проверить, в настоящее время уделять большое внимание точности численных результатов, получаемых с помощью данного метода, не имеет смысла.

**Поглощение рентгеновских лучей.** Для обнаружения сегрегации примесей по межзеренным границам может быть использовано поглощение рентгеновских лучей, поскольку это поглощение на границах, с которыми связано повышенное содержание растворенного компонента, будет иным, чем в объеме зерна. Естественно, что применение этого метода ограничено системами, для которых характерны сильные различия в коэффициентах поглощения рентгеновских лучей между матрицей и областью сегрегации. Архаров и др. [115] использовали этот метод для обнаружения сегрегации по границам зерен в твердых растворах Al — Ag. Метод поглощения может быть модифицирован: вместо рентгеновских лучей можно использовать нейтроны и тем самым расширить область его применения. Однако изобретение электронного микроскопа сделало возможным получение гораздо более высоких разрешений за счет использования неупругого рассеяния электронов вместо рентгеновских лучей или нейтронов. Применение методов неупругого рассеяния обсуждалось в одном из предыдущих разделов.

#### *Измерения энергии и подвижности межзеренных границ*

Присутствие примесей на границе понижает свободную энергию и подвижность межзеренных границ. Поэтому измерения энергии и подвижности границ можно использовать для обнаружения сегрегации по границам зерен. Измерения этого рода обсуждаются в главах, посвященных соответственно энергии и миграции межзеренных границ.

#### *Измерения удельного электросопротивления*

Удельное электросопротивление поликристаллического образца состоит из вкладов, обусловленных рассеянием электронов на колебаниях решетки и на границах. Если на границах происходит сегрегация примесей (не сопровождающаяся выделением второй фазы), то удельное сопротивление зерен уменьшается, а приграничных областей возрастает. Поскольку сегодняшнее состояние теории удельного сопротивления межзеренных границ в металлах ограничивается случаем свободных электронов [116] в абсолютно чистых материалах<sup>1</sup>, количественная интерпретация экспериментально наблюдаемых изменений электропроводности пока невозможна. Однако следующие экспериментальные результаты являются сильным аргументом в пользу сегрегации примесей на границах зерен.

Одновременные измерения удельного электросопротивления монокристаллов и поликристаллов различной чистоты обнаружили аномальное поведение температурного коэффициента. Например, в поликристаллах меди зависимость удельного электросопротивления при 4,2 К от температуры отжига характеризуется наличием минимума, тогда как в монокристаллах меди такой минимум отсутствует [117]. Тот факт, что это явление имеет место только в загрязненных поликристаллах меди, заставляет думать, что это обусловлено сегрегацией примесей по границам зерен [118, 119].

Тщательные и многочисленные измерения удельного электросопротивления межзеренных границ были выполнены на полупроводниковых материалах. Хорошо разработанная теория электрических свойств полупроводников допускает более детальную интерпретацию экспериментальных результатов, чем в случае металлов. Во всех случаях было обнаружено, что наблюдаемые различия электропроводности чистых и легированных определенной примесью поликристаллических полупроводников могут быть связаны с сегрегацией примесей по границам зерен. Поскольку детальное обсуждение всех экспериментальных результатов потребовало бы подробного рассмотрения процессов электропереноса в полупроводниках, мы ограничимся обсуждением только нескольких примеров, а для остальных случаев дадим ссылки.

Тейлор и др. [120] нашли, что в германии *n*-типа границы зерен имеют высокое сопротивление, которое носит явно выраженный неомический характер. Вольт-амперная характеристика таких границ сходна с обратной ветвью вольт-амперной характеристики

<sup>1</sup> В теории удельного сопротивления границы зерен рассматриваются как области с пониженной плотностью атомов. Поскольку расчеты производятся на основе модели свободных электронов, никаких предположений относительно конкретного расположения атомов в области границы в этой теории не делается.

выпрямителя. Эти результаты приписываются поверхностным состояниям, локализованным вблизи границ. Плотность этих состояний зависит от степени сегрегации примеси на границах. Изменяя уровень легирования, можно очень сильно менять величину потенциального барьера на границах. В материале  $n$ -типа уровень Ферми располагается очень близко к дну зоны проводимости и многие поверхностные состояния (в первом приближении — все, расположенные ниже уровня Ферми) оказываются занятыми. Они вызывают появление отрицательного поверхностного заряда, поэтому по обе стороны от границы возникают области объемного заряда, образующие потенциальный барьер. Если материал имеет проводимость  $p$ -типа, уровень Ферми располагается в нижней части запрещенной зоны; при этом большая часть поверхностных состояний будет незанята и потенциальный барьер мал.

Макинтош [121] измерял температурный ход падения потенциала на большеугловой границе в  $\text{InSb}$   $p$ -типа. Полученные им результаты свидетельствуют о том, что содержание примеси на границе оказывает очень сильное влияние на электрические свойства. Измерения электропроводности вдоль межзеренных границ также говорят в пользу этого вывода [122, 123]. Было показано, что межзеренная граница в легированном золотом германии при температурах ниже 10 К представляет собой область  $p$ -типа с относительно низким удельным сопротивлением. Температурная зависимость подвижности ясно говорит о том, что рассеяние носителей тока происходит главным образом на дефектах и примесях. Доля примесного рассеяния изменяется, если изменяется концентрация примеси в материале.

Очень яркий пример сильного влияния границ на удельное электросопротивление представляет поведение поликристаллов титаната бария при температуре Кюри [124, 125]. Поликристаллы этого материала, легированные галлием, изменяют свое удельное сопротивление в точке Кюри в 200 раз, тогда как в легированных той же примесью монокристаллах изменения удельного сопротивления практически не наблюдаются. Не наблюдаются изменения  $\rho$  и в нелегированных поликристаллах. Этот эффект был приписан сегрегации Ga на межзеренных границах.

В GaP при температурах жидкого кислорода и ниже большеугловые границы дают  $n$ -области в материале  $p$ -типа [57]. Имеются сведения [58], что ширина областей  $n$ -типа равна  $\sim 0,25$  мкм. Межзеренные границы в GaAs [126] и CdTe [135, 136] имеют очень высокое сопротивление току, протекающему перпендикулярно плоскости границы. Оба эти эффекта, вероятно, обусловлены сегрегацией примесей на границах зерен. Другие данные по измерениям удельного электросопротивления в полупроводниках, предполагающие влияние сегрегации на межзеренных границах, можно найти в работах [127—134].

### Измерения микротвердости

Для исследования локальных изменений механических свойств можно использовать измерения микротвердости и склерометрической твердости. Рядом авторов [137—139] сообщалось о том, что области границ зерен имеют более высокую склерометрическую твердость по сравнению с внутренними областями зерен: наблюдалось, что царапины при пересечении межзеренных границ сужались. Однако вполне вероятно, что этот эффект по крайней мере частично обусловлен сегрегацией примесей в области границ (упрочнением при образовании твердого раствора). Эборол и др. [140] провели измерения межкристаллитной микротвердости и макротвердости одних и тех же образцов. Сравнимые результаты получались лишь в тех случаях, когда сегрегация на межзеренных границах была маловероятной. Однако в некоторых случаях, когда можно было подозревать, что имеет место сегрегация, наблюдалось очень сильное расхождение результатов измерений микро- и макротвердости. Вестбрук и др. [11, 32, 92, 141—144, 147], Айнсл и др. [26, 145], Филлипс [146], Ауст и др. [148], Мейерс и Онода [149] и Харуорт и др. [150] измеряли микротвердость в окрестности межзеренных границ. Они использовали очень маленькие нагрузки (50 г и меньше), чтобы получить отпечатки диаметром не больше нескольких микрон. Были обнаружены пики микротвердости в области границ зерен в разбавленных сплавах Pb, Fe, Cu, Ni; в нескольких интерметаллических соединениях, например в AgMg, NiGa, NiAl; в разбавленных сплавах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с MgO; разбавленных сплавах BeO с CaO, ZrO<sub>2</sub> и MgO. Наблюдаемые пики микротвердости интерпретировались как обусловленные сегрегацией растворенного компонента. Ширина пиков была обычно 20—100 мкм.

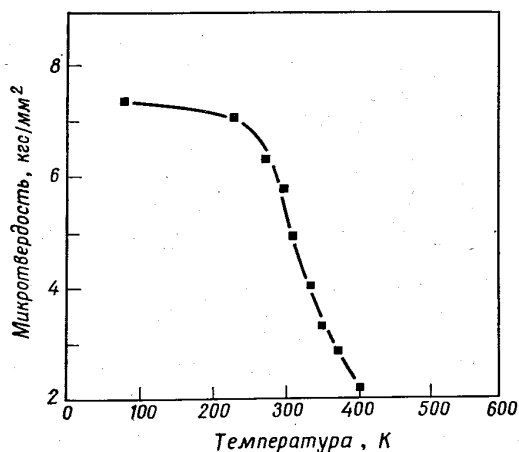
Несколькими авторами метод измерения микротвердости границ зерен был использован для получения информации о влиянии на сегрегацию по границам зерен таких факторов, как содержание растворенного компонента в матрице, температура, ориентационное соотношение между зернами, влияние третьих элементов и др. Мы сейчас обсудим эти результаты.

Влияние увеличения содержания растворенного компонента в матрице на различие микротвердости границ и матрицы исследовалось на нескольких интерметаллических соединениях [11, 141—144]. Было найдено, что упрочнение области межзеренной границы в интерметаллических соединениях зависело от отклонений состава соединения от стехиометрического и от присутствия кислорода. Поскольку наблюдалось, что простое присутствие кислорода не вызывало упрочнения, было высказано предположение, что значительное повышение твердости в области границ происходит в результате взаимодействия кислорода или азота с какими-то другими компонентами, сегрегировавшими в область границы. Образующие



ся комплексы, вызывающие упрочнение, должны иметь размер меньше  $\sim 20 \text{ \AA}$ , поскольку трансмиссионной электронной микроскопией выявить выделения не удастся. Другое возможное объяснение наблюдаемого упрочнения состоит в образовании кислородно-вакансионных комплексов.

Температурная зависимость сегрегации примесей определялась с помощью измерений микротвердости на очищенном зонной плавкой свинце, содержащем  $5,2 \cdot 10^{-3}\%$  Sn [146]; результаты этих из-



Фиг. 3.7. Температурная зависимость твердости межзеренных границ в очищенном зонной плавкой свинце, содержащем  $5,2 \cdot 10^{-3}\%$  Sn [146].

мерений показаны на фиг. 3.7. При температурах выше комнатной твердость межзеренных границ с ростом температуры очень быстро падает и становится очень малой при  $140^\circ\text{C}$ . Если принять, что величина микротвердости в области границ приблизительно пропорциональна количеству сегрегировавшего Sn, на основании фиг. 3.7 можно сделать вывод, что при температурах выше  $140^\circ\text{C}$  сегрегация Sn на границах зерен в Pb пренебрежимо мала.

Имеется несколько сообщений об измерениях микротвердости, которые указывают, что сегрегация по границам зерен зависит от ориентационного соотношения между зернами и от ориентации границы. Вестбрук и Ауст [144] измеряли твердость приграничной области в бикристаллах очищенного зонной плавкой свинца, содержащего различные количества золота ( $10^{-5}$ — $10^{-4}\%$ ). Их результаты можно суммировать следующим образом. В случае когерентных двойниковых границ повышения твердости в области границ не наблюдается. Большеугольные межзеренные границы

«особого» типа (с высокой плотностью узлов совпадения; см. гл. 1) обнаруживают гораздо меньшее упрочнение, чем произвольно ориентированные (некогерентные) границы. Эти факты показывают, что сегрегация по границам зерен сильно зависит от ориентационного соотношения между зернами. Такие же результаты были получены при измерениях подвижности и энергии межзеренных границ (см. соответствующие главы).

Влияние ориентации на пограничную сегрегацию было продемонстрировано на примере  $40^\circ$ -градусной границы кручения с осью кручения [111] в W [151]. Природа сегрегировавшей примеси неизвестна. При изменении ориентации границы твердость в области границы может изменяться в пределах  $450$ — $300 \text{ кгс/мм}^2$ . Это позволяет предполагать, что взаимодействие между границей зерна и примесью в свою очередь зависит от ориентации границы.

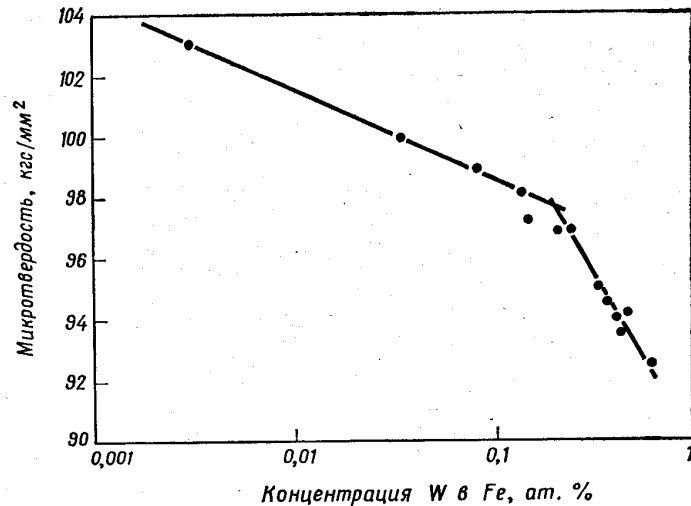
Различие в сегрегации примесей на границах разной ориентации было обнаружено также в кристаллах NiAl [152]. Твердость изучалась на бикристалле, в котором имелась искривленная граница. В кристалл проводилась объемная диффузия кислорода с поверхности. Поскольку расстояние от поверхности до границы по всей ее длине было приблизительно одинаковым, можно было принять, что концентрация кислорода вдоль границы постоянна. Тем не менее было обнаружено, что твердость в области границы в различных ее частях была различной; это позволяет предполагать, что сегрегация кислорода в области межзеренных границ в NiAl зависит от ориентационного соотношения и ориентации границы.

Возможные причины зависимости пограничной сегрегации примесей от взаимной ориентации зерен и ориентации самой границы обсуждались в гл. 1.

Данные, свидетельствующие о влиянии *третьих компонентов* на процесс сегрегации атомов растворенного компонента, были получены при измерениях микротвердости сплавов Fe—W, содержащих дополнительно какие-то неизвестные примеси (вероятно, углерод) [109].

При исследовании этих сплавов было обнаружено, что на кривых зависимости периода решетки, температуры рекристаллизации и твердости межзеренных границ от содержания вольфрама в области концентраций W около  $0,2 \text{ ат.}\%$  наблюдались резкие изломы (например, на фиг. 3.8), тогда как на кривых, иллюстрирующих изменение твердости внутренних областей зерен, подобный излом отсутствовал. Такое поведение этих сплавов интерпретировалось, исходя из предположения о том, что на границах происходит сегрегация, помимо вольфрама, еще какого-то третьего компонента. При концентрациях W ниже  $0,2 \text{ ат.}\%$  атомы этих двух растворенных компонентов (W и неизвестной примеси) сегрегируют независимо друг от друга. Однако при содержании W выше  $0,2 \text{ ат.}\%$  они начинают оказывать влияние друг на друга. Возможно, это

объясняется тем, что при этой концентрации вольфрама суммарная плотность атомов примесей в области границы становится настолько высокой, что все энергетически наиболее благоприятные позиции вблизи границы оказываются занятыми и при концентрации



Фиг. 3.8. Концентрационная зависимость твердости межзеренных границ в разбавленных сплавах Fe—W.

ях W в матрице выше 0,2 ат. % дальнейшая сегрегация вольфрама может происходить только за счет атомов примесей других типов и наоборот. Аналогичные наблюдения были сделаны при исследовании некоторых сплавов других систем. Они перечислены в табл. 3.1 [1].

В последние годы было опубликовано несколько работ, посвященных упрочнению межзеренных границ при закалке. Результаты этих экспериментов указывают, что этот эффект, возможно, обусловлен диффузией вакансионно-примесных комплексов к границам зерен, которые действуют как стоки для вакансий. Следовательно, на границах можно получить неравновесную концентрацию атомов примеси [148]. Поскольку в данной главе мы решили ограничиться равновесной сегрегацией примесей, мы не будем здесь обсуждать упрочнение при закалке. Подробное рассмотрение этого вопроса можно найти в обзорной статье Ауста [153].

С упрочнением межзеренных границ, обусловленным сегрегацией примесей на границах, по-видимому, тесно связано явление «чумы» межзеренных границ. Это явление состоит в том, что интер-

Таблица 3.1  
Влияние некоторых элементов-модификаторов на сегрегацию примесей по межзеренным границам

Основной металл	Сегрегирующий компонент	Элемент-модификатор	Влияние на сегрегацию	Литература
Al	Fe	Разные элементы	Различное	[237]
Al—Mg	O	Au, Zn, Al, Cu, Si, La, Ce	»	[11]
Cu	Sn	P	Увеличивает	[164] (гл. 2)
Cu	Sb	Fe	Уменьшает	[105, 106]
Fe	O	C	»	[247, 248]
Fe	P	Mo	»	[179, 182]
Fe	P—Sb	Cr	Увеличивает	[249]
Fe	S	C	Уменьшает	[145]
Fe—Al	C	Zr	»	[238]

металлическое соединение, которое обычно совершенно устойчиво к окислению как при низких, так и при высоких температурах, испытывает очень сильное увеличение хрупкости при выдержке в кислородсодержащей атмосфере в некотором промежуточном интервале температур. Склонность к очень сильно выраженному понижению коррозионной устойчивости межкристаллитных прослоев может обусловить в пределе полное разрушение материала на отдельные зерна. Это явление наблюдалось у очень большого числа интерметаллических соединений, особенно у силицидов, бериллидов, алюминидов, соединений титана и хрома.

Веструк и др. [11, 154] обратили внимание на то, что имеется определенная корреляция между температурным интервалом, в котором наблюдается явление «чумы» межзеренных границ, и температурной зависимостью обусловленного влиянием кислорода упрочнения границ. На основании результатов детального исследования NiGa [142, 143] был сделан вывод, что упрочнение межзеренных границ вызывается присутствием растворенного кислорода, и было высказано предположение, что механизм упрочнения, возможно, связан с искажениями решетки, возникающими вследствие образования кислородогаллиевых комплексов, например Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Ga<sub>2</sub>O, или более сложных кластеров с участием атомов кислорода. Образованием кластеров этого рода можно объяснить и наблюдаемое явление «чумы» межзеренных границ. Отсутствие этого эффекта при низких температурах в соответствии с данной теорией обуславливается низкой скоростью диффузии кислорода.

Тернер и др. [155] предложили другой механизм для объяснения «чумы» границ. Результаты их исследования кристаллов NiAl указывают на то, что явление «чумы» межзеренных границ связано с окислением  $Al_2O$  в  $\alpha-Al_2O_3$ . Этот процесс происходит преимущественно по границам зерен за счет диффузии кислорода вдоль границ. Разрушение материала происходит под действием внутренних напряжений, вызываемых увеличением объема при превращении. В результате этого материал как бы «вспучивается» и кислород беспрепятственно диффундирует вдоль границ во внутренние области кристалла, обеспечивая дальнейшее протекание превращения.

Для подтверждения этого механизма Сейболт и Вестбрук [156] искали выделения  $Al_2O_3$  в образцах сплава Ni + 51,3 ат. % Al. Частицы выделений обнаружены не были. Однако Тернер и др. [155, 157] получили микроскопические свидетельства прогрессивного проникновения кислорода вдоль границы во время «чумы» в сплаве Ni + 54 ат. % Al. Важный вопрос, который требует, по-видимому, экспериментального выяснения, заключается в том, происходит ли «чума» только в том случае, когда на границах имеются выделения, или же «чуме» подвержены также и сплавы, в которых упрочнение межзеренных границ происходит в отсутствие выделений второй фазы на границах.

#### *Охрупчивание приграничных областей*

Хрупкость материала обычно характеризуется каким-либо прочностным параметром (например, пределом прочности) или температурой перехода от хрупкого поведения к пластичному для выбранного метода испытания (которым может быть, например, ударная вязкость на образцах с надрезом или на образцах для испытаний на растяжение и т. п.). Детальные исследования охрупчивания твердых растворов в зависимости от содержания растворенного компонента проводились на разбавленных твердых растворах на основе следующих металлов: Cu,  $\beta$ -латунь, Al, стали, W, Mo и Cr.

В случае твердых растворов меди исследовалось влияние следующих добавок: Bi [72, 158—160], Sb [161—163], Sn [164, 165] и (в тройной системе) Sb и Be [163]. Экспериментальные данные можно суммировать следующим образом. Увеличение концентрации Bi, Sb и Sn в меди приводит к резкому падению ударной прочности, появлению межкристаллитного разрушения и повышению температуры перехода от хрупкого разрушения к пластичному.

Аналогичные результаты получаются в случае  $\beta$ -латуни, содержащей незначительные количества Al, который сегрегирует на межзеренных границах [166—168]. Вывод о сегрегации Al на границах был сделан на основании электрохимических исследований. Эксперименты по охрупчиванию указывают, что ударная прочность

$\beta$ -латуни не понижается, когда Al находится в твердом растворе. Однако сегрегация Al на границах зерен приводила к заметному снижению прочности.

Филлипс и др. [169] и Рэнсли и Талбот [170] исследовали охрупчивание Al при сегрегации Mg и Na на межзеренных границах. Их результаты аналогичны результатам для меди и  $\beta$ -латуни.

Относительно большое число исследований посвящено охрупчиванию сталей. Детальные обзоры современного состояния этого вопроса можно найти в работах Лоу [171], Вудфайна [172] и Макмагона [173]. Мы остановимся здесь только на тех аспектах охрупчивания сталей, которые связаны с сегрегацией по границам зерен.

Экспериментальные данные позволяют предполагать, что наблюдаемое охрупчивание обусловлено пограничной сегрегацией таких примесей, как C [175], N [176], O [177, 178], P [6, 179, 181] и Sb, Sn и As [182, 183]. О существовании сегрегации C и N свидетельствуют следующие эксперименты: электронно-микроскопические исследования с помощью метода реплик и на просвет [67, 69, 184, 185], исследования электрохимического поведения [174], микротвердости [140] и склерометрической твердости [137]. К такому же заключению приводят результаты опытов по внутреннему трению в  $\alpha$ -Fe, содержащем углерод (гл. 8).

На сегрегацию фосфора по границам зерен в железе указывают измерения энергии межзеренных границ в разбавленных сплавах Fe — P [186], а также химическое травление и радиохимический анализ поверхностей разлома сплавов Fe — P [6, 34, 179]. Стевен и Балаива [182], а также Белякова и др. [183] показали, что для возникновения хрупкости в стали требуются совсем небольшие количества некоторых примесей (Sb, P, Sn, As). После того как все эти элементы удалены из стали в процессе рафинирования или в виде выделений, сталь перестает быть хрупкой.

Рестайно и Макмагон [187] проводили опыты по охрупчиванию хромоникелевых сталей, легированных сурьмой. Было найдено, что уже совсем небольшие количества сурьмы чрезвычайно сильно повышают температуру перехода из пластичного состояния в хрупкое. Стравливание с поверхности разлома охрупченных образцов слоя материала толщиной около 600 Å показало, что количество сурьмы, содержащейся в таком слое, эквивалентно семи атомным слоям сурьмы. На поверхности разлома неохрупченных образцов сурьма не была обнаружена. Недавние исследования с помощью оже-спектроскопии подтвердили эти наблюдения (см. раздел, посвященный оже-спектроскопии, в данной главе).

Мейерс и др. [188] недавно исследовали переход от хрупкого поведения к пластичному в нескольких о. ц. к.-металлах (W, Mo, Cr). Наблюдения показывают, что чистые монокристаллы этих материалов имеют гораздо более низкие температуры перехода, чем поликристаллические образцы аналогичной чистоты [189—191].

Это заставляет думать, что температура перехода поликристаллических вольфрама, молибдена и хрома по крайней мере частично может определяться влиянием межзеренных границ на пластическое течение и разрушение.

Чтобы наблюдать влияние третьего компонента на сегрегацию по границам зерен, исследовалась ударная прочность сплавов  $\text{Cu} + 1\% \text{Sb}$ ,  $\text{Cu} + 1\% \text{Sb} + 0,2\% \text{Be}$  и  $\text{Cu} + 1\% \text{Sb} + 0,6\% \text{Be}$  [192, 193]. Результаты этих испытаний показали, что оба сплава с добавками бериллия имели приблизительно одинаковые свойства и более высокую ударную прочность, чем сплав  $\text{Cu} + 1\% \text{Sb}$ . Это позволяет предполагать, что сегрегация сурьмы может быть уменьшена добавками третьего элемента.

Влияние третьего компонента на поведение сегрегирующих добавок в ряде твердых растворов обсуждалось в обзоре Вестбрука [1]. Элементы-модификаторы могут играть пять различных ролей: 1) обуславливать конкурентный характер сегрегации; 2) влиять на растворимость сегрегирующего компонента в матрице; 3) образовывать комплексы с сегрегирующим компонентом; 4) влиять на кинетику процесса сегрегации; 5) обуславливать компенсированную сегрегацию, т.е. такое протекание процесса сегрегации, при котором компоненты, имеющие атомы малого и большого размера, сегрегируют совместно, что приводит к взаимной компенсации производимых ими эффектов и, следовательно, к изменению эффекта, наблюдаемого при раздельной сегрегации одного из компонентов. Влияние третьих компонентов (модификаторов) на сегрегацию некоторых добавок суммировано в табл. 3.1.

Из рассмотренных выше факторов можно сделать вывод, что охрупчивание поликристаллических твердых растворов, причиной которого является межкристаллитное разрушение, может быть обусловлено сегрегацией растворенных компонентов определенного рода на межзеренных границах. Чтобы понять физическую сущность наблюдаемой экспериментально связи между охрупчиванием и сегрегацией, требуется детальное знание механизма межкристаллитного разрушения. Однако, поскольку количественные данные, характеризующие возможные механизмы этого процесса, еще отсутствуют, в настоящее время можно дать только качественное объяснение такой связи [194]. Полагают, что пограничная сегрегация снижает поверхностную энергию межкристаллитных трещин. Поскольку напряжение, необходимое для образования трещин, зависит от поверхностной энергии поверхности трещины [195], сегрегация способствует как возникновению, так и распространению трещин, и, следовательно, металлы, в которых имеет место сегрегация по границам зерен, более склонны к межкристаллитному разрушению, чем металлы с «чистыми» границами зерен.

**Проникновение жидких металлов вдоль межзеренных границ.** Еще одним доказательством существования сегрегации по границам

зерен служит проникновение жидких металлов вдоль межзеренных границ. Брем и др. [196] изучали проникновение жидкого лития вдоль границ наклона [100] в бикристаллах ниобия. Они обнаружили, что глубина проникновения характеризуется анизотропией и пропорциональна корню квадратному из времени проникновения, если образцы содержат кислород. В кристаллах ниобия с содержанием кислорода меньше  $3 \cdot 10^{-2}\%$  ни взаимодействия лития с поверхностью зерен, ни проникновения его вдоль границ зерен не наблюдалось даже после очень длительной выдержки. Эти наблюдения позволяют предполагать, что проникновение лития вдоль межзеренных границ в ниобии определяется именно наличием кислорода в этих областях. Прямые доказательства сегрегации кислорода по границам зерен были получены следующими двумя методами.

Бикристалл с 16-градусной границей наклона [110] с содержанием кислорода до 0,15%, не подвергавшийся обработке жидким литием, опускали в жидкий азот на 5 мин, затем быстро вынимали и разрушали. Разрушение происходило в виде хрупкого скола по границам зерен. Методом извлекающих реплик на поверхности скола были обнаружены частицы; с помощью электронной дифракции они были идентифицированы как частицы  $\text{NbO}$ . Следует помнить, однако, что эти частицы могли образоваться во время операции закалки и не обязательно должны присутствовать в виде окисла при высокой температуре. В другом опыте с помощью искровой масс-спектрометрии был проанализирован поверхностный слой (толщиной около 25 мкм) межкристаллитного разлома образца ниобия, содержащего 0,16% кислорода. Было обнаружено, что содержание кислорода в этой области достигает 0,84%, тогда как в области свободной поверхности концентрация кислорода была всего 0,14%. Косвенные доказательства сегрегации растворенных компонентов к границам зерен были также получены в опытах по проникновению жидкого висмута вдоль границ наклона [100] в никеле [197].

**Диффузия примесей вдоль межзеренных границ.** Веские доказательства существования пограничной сегрегации дают эксперименты по диффузии примесей вдоль границ зерен. Результаты этих экспериментов подробно обсуждаются в гл. 4. Недавно [198] был разработан элегантный метод оценки максимальной концентрации растворенного компонента на границах зерен, в котором используется диффузия вдоль границ зерен. Он основан на применении метода поверхностной аккумуляции [199]: принимается, что все атомы, диффундирующие из радиоактивного слоя, расположенного на одной стороне тонкого образца, через межзеренную границу, которая является дорожкой «короткого замыкания», аккумулируются на другой стороне образца (на аккумулирующей поверхности). По величине концентрации радиоактивного изотопа на аккумулирующей поверхности можно рассчитать коэффициент диффузии вдоль

границы. Этот метод был применен для изучения диффузии никеля вдоль границ зерен в серебре. Растворимость никеля в серебре чрезвычайно мала ( $2 \cdot 10^{-3}$  ат. % при  $500^\circ\text{C}$ ). Если принять, что концентрация никеля в области межзеренных границ в серебре (предполагая, что эта область представляет собой слой толщиной  $\delta$ ) имеет такое же значение, как в объеме зерна, тогда, чтобы объяснить экспериментально наблюдаемые концентрации никеля на accumulating стороне, требуется предположить, что коэффициент диффузии никеля в серебре имеет чрезвычайно высокое значение<sup>1</sup>. Однако естественнее предположить, что коэффициент диффузии никеля по границам зерен в серебре имеет величину того же порядка, что и коэффициент самодиффузии серебра по границам зерен. При этом предположении концентрация никеля в области межзеренных границ в серебре должна быть порядка 10 ат. %. Это говорит о том, что искаженная решетка в области межзеренных границ может аккомодировать гораздо более высокие концентрации растворенных компонентов, чем решетка совершенного кристалла.

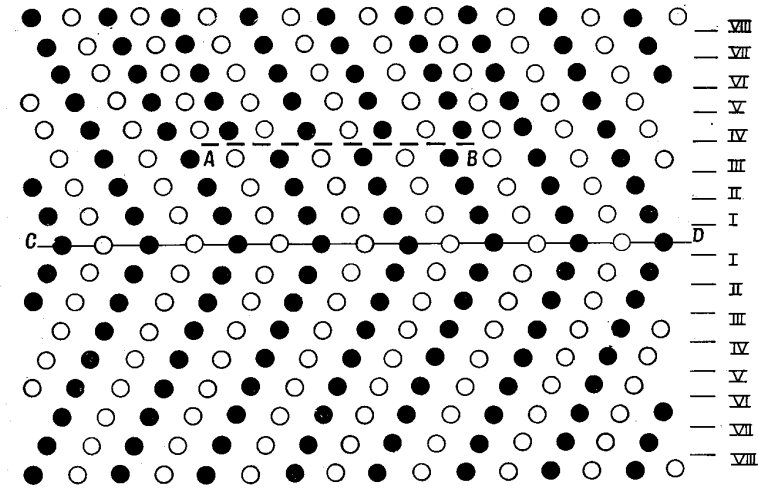
#### Затухание колебаний на границах зерен

Веские доказательства сегрегации примесных атомов на границах зерен дают наблюдения затухания колебаний, обусловленного границами зерен. Результаты экспериментов по затуханию низкочастотных (около 1 Гц) колебаний на границах зерен рассматриваются в гл. 8.

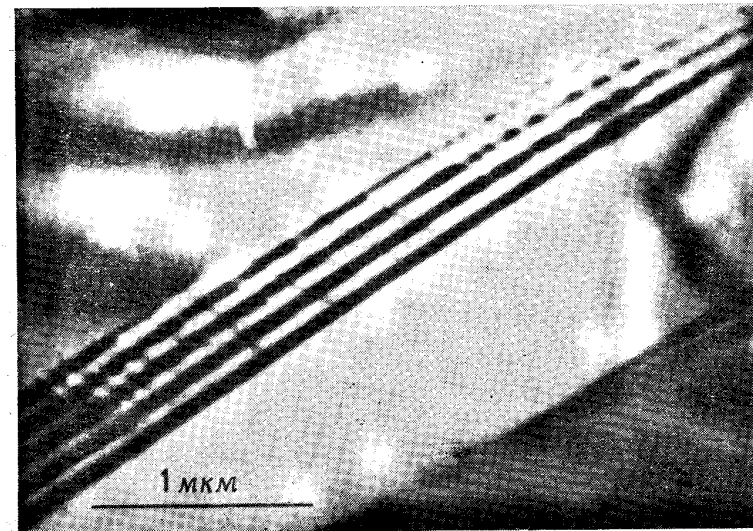
#### Сегрегация на когерентных двойниковых границах

Недавно [49, 50, 200] с помощью трансмиссионной электронной микроскопии исследовался особый случай сегрегации примесей на когерентных двойниковых границах в сплавах системы Ni—Al. Было обнаружено, что в твердых растворах никеля, содержащих сравнительно небольшие количества (порядка нескольких процентов) алюминия, дислокации, вводимые пластической деформацией при комнатной температуре, представляют собой единичные дислокации  $\langle 110 \rangle$ , однако вблизи когерентных двойниковых границ образуются дислокационные пары, состоящие из двух дислокаций  $\langle 110 \rangle$  (фиг. 3.9а и 3.9б). Образование дислокационных пар указывает на возникновение областей упорядоченности (сверхструктуры  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) в окрестности когерентных двойниковых границ [201, 202]. Поскольку  $\text{Ni}_3\text{Al}$  имеет почти такой же период решетки, как и никель, упорядоченная область когерентна с окружающей ее неупорядоченной матрицей. Образование упорядоченных слоев  $\text{Ni}_3\text{Al}$

<sup>1</sup> Количество никеля, диффундирующее к accumulating стороне по границам зерен, пропорционально коэффициенту диффузии никеля по границам зерен и концентрации атомов никеля в области границы.

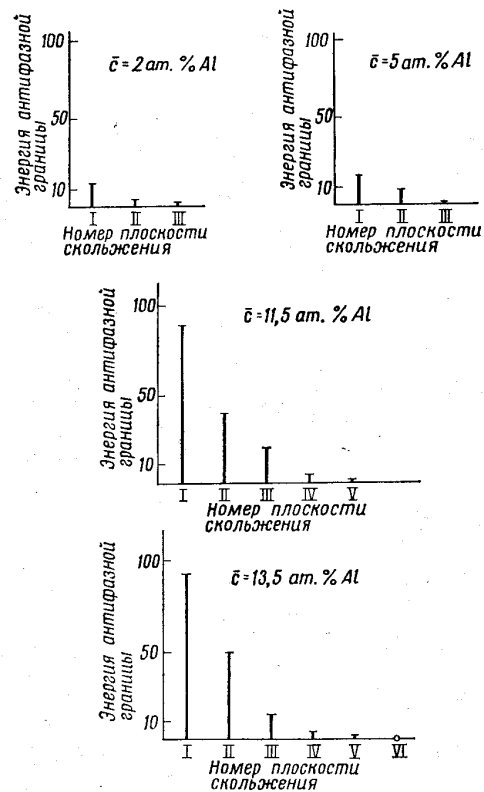


Фиг. 3.9а. Схема образования дислокационной пары (дислокации A и B) вблизи когерентной двойниковой границы CD, которая окружена слоем упорядоченной фазы. Дислокации A и B соединены антифазной границей AB (жирная штриховая линия) [49, 50, 200].



Фиг. 3.9б. Трансмиссионная электронная микрофотография твердого раствора Ni + 11,5 ат. % Al, показывающая когерентную двойниковую границу и дислокационные пары в окрестности этой границы. Антифазную границу, соединяющую дислокации дислокационной пары, можно обнаружить по различию в интерференционном контрасте [49].

указывает на увеличение концентрации алюминия в окрестности двойниковых границ, или, другими словами, на сегрегацию алюминия в области когерентных двойниковых границ в твердых растворах Ni — Al. Измеряя расстояние между дислокациями в дислокационных парах, можно определить толщину и боковые контуры упорядоченной пластинки  $Ni_3Al$  в зависимости от температуры, при которой происходит сегрегация, и от концентрации Al в матрице. Фиг. 3.10 иллюстрирует величину экспериментально измеренной энергии антифазных границ пластинки  $Ni_3Al$  в различных плоскостях скольжения при различных концентрациях при-



Фиг. 3.10. Энергия антифазных границ в упорядоченном слое  $Ni_3Al$ , образующемся в окрестности когерентной двойниковой границы в твердых растворах Ni — Al благодаря сегрегации атомов алюминия на двойниковой границе. Положение плоскостей скольжения I, II, III и т. д. относительно двойниковой границы показано на фиг. 3.9а.

меси в матрице и постоянной температуре сегрегации ( $750^\circ C$ ). Положения плоскостей скольжения (отмеченных цифрами I, II, III и т. д.) относительно двойниковой границы указаны на фиг. 3.9а. Если предположить, что энергия антифазной границы связана с содержанием алюминия, тогда из фиг. 3.10 следуют две важные особенности сегрегации ( $Ni_3Al$ ):

а) сегрегировавшее облако атомов алюминия утолщается с увеличением концентрации атомов, растворенных в матрице;

б) концентрация алюминия в сегрегировавшем слое увеличивается с увеличением его концентрации в матрице и приближается (по крайней мере в центре) к некоторой постоянной концентрации насыщения. Наибольшая концентрация алюминия наблюдается на двойниковой границе; с удалением от границы она падает.

Чтобы проверить равновесный характер сегрегации, был проведен следующий эксперимент. Определяли величину энергии антифазной границы для температуры сегрегации  $750^\circ C$ , однако приближались к этой температуре в одном случае путем медленного нагрева, а в другом путем медленного охлаждения образца. Получаемые значения энергии антифазной границы в обоих случаях были практически одинаковыми. Это служит подтверждением концепции равновесной сегрегации. Однако огромную роль в данном случае может играть тот факт, что когерентная двойниковая граница почти<sup>1</sup> не имеет «свободного объема», тогда как все большеугловые межзеренные границы всегда имеют «свободный объем».

#### Поверхностные эффекты

Бассет [205, 206] показал, что образование зародышей золота на поверхности скола при осаждении золота из газовой фазы происходит преимущественно на ступеньках, имеющих на этой поверхности, т. е. этот процесс дает ярко выраженный эффект декорирования.

Асунмаа и Тиннер [207] применили этот метод декорирования золотом для изучения электрополированных поверхностей поликристаллов чистого никеля и твердых растворов Ni — Al и Ni — Ti. На свободных поверхностях зерен золота осаждается в виде очень маленьких частиц. Поверхностные нарушения видны в виде «продольных волн», очерчивающих участки высокой и низкой концентрации частиц. Маленькие частицы золота концентрируются и на границах зерен, образуя правильный линейный узор. Этот эффект интерпретировался как обусловленный изменением поверх-

<sup>1</sup> Может происходить некоторое расширение в направлении, перпендикулярном плотноупакованным слоям. В пользу этого предположения говорят различия в расстоянии между слоями в г. ц. к.- и г. п. у.-структурах таких материалов, как кобальт [203, 204].

ностной энергии на границах зерен вследствие сегрегации растворенных атомов в этих областях. Он может быть, однако, обусловлен также геометрическими особенностями поверхности.

### 3.1.3. Заключение по экспериментальным данным, касающимся сегрегации на границах зерен

Экспериментальные данные, которые обсуждались нами в предыдущих разделах, можно кратко суммировать в виде следующих утверждений:

1. Экспериментальные данные (затухание колебаний на границах зерен, сегрегация алюминия на когерентных двойниковых границах в никеле и др.) свидетельствуют в пользу концепции равновесной сегрегации по границам зерен.

2. Концентрация растворенного компонента на границах зерен может увеличиваться по сравнению с матрицей в 10—1000 раз в зависимости от свойств конкретной системы. О локальном увеличении концентрации приблизительно на порядок свидетельствуют исследования с помощью автоионной микроскопии и образование  $Ni_3Al$  у когерентных двойниковых границ; автордиографические исследования указывают на то, что в некоторых системах наблюдается обогащение границ примесями в 100—1000 раз.

3. Ширина областей сегрегации может варьировать от  $\sim 4 \text{ \AA}$  до нескольких сотен ангстрем в зависимости от температуры, концентрации примеси в матрице и энергии взаимодействия между атомами примеси и решеткой в области границы. Об этом говорят данные, полученные при исследованиях с помощью автоионной микроскопии, результаты измерений микротвердости, сегрегация, наблюдаемая на когерентных двойниковых границах, эксперименты по рентгеновскому рассеянию и поведение границ в процессе химического травления. Количество сегрегировавшей примеси и ширина области сегрегации уменьшаются с ростом температуры (по данным измерений микротвердости, сегрегации на двойниковых границах и экспериментов по люминесценции).

4. При малых концентрациях примеси в матрице степень сегрегации зависит от концентрации примеси приблизительно линейно, при высоких концентрациях — очень слабо. Об этом говорят данные измерений микротвердости и результаты исследований внутреннего трения и сегрегации на когерентных двойниковых границах.

5. Степень сегрегации примеси на границах зерен зависит от ориентационного соотношения между зернами, образующими границу, и от ориентации границы. На некогерентных границах концентрация сегрегировавшей примеси бывает выше, чем на полукогерентных и когерентных (по данным измерений энергии межзеренных границ, их микротвердости и скорости их миграции; по

результатам автоионных исследований, а также исследований коррозии и диффузии вдоль межзеренных границ и охрупчивания с помощью жидких металлов).

### 3.2. Теории сегрегации примесей по границам зерен

Сначала мы рассмотрим термодинамические теории сегрегации по границам зерен для случая неподвижных границ. Детальный термодинамический анализ проблемы границы впервые был проведен Гугенхеймом [208]. В настоящее время термодинамический подход к вопросу о сегрегации по границам зерен важен для понимания температурной зависимости энергии межзеренных границ.

Граница рассматривается как тонкий слой, который с обеих сторон резко отделен от остального объема кристаллов разделяющими поверхностями. Можно показать [208—210], что если эти поверхности располагаются в областях, имеющих однородный состав, одинаковый с составом областей кристаллов, расположенных вдали от границы, то поверхностная свободная энергия  $\gamma$  межзеренной границы дается выражением

$$-\gamma = (S_0^\lambda - \Gamma_1 S_1 - \Gamma_2 S_2) dT + \left( \Gamma_2 - \frac{x\Gamma_1}{1-x} \right) \frac{d\mu_2}{dx} dx, \quad (1)$$

где  $S_0^\lambda$  — энтропия единицы площади границы;  $S_i$  и  $\Gamma_i$  — соответственно парциальная молярная энтропия и число молей на единицу площади компонента  $i$  ( $i = 1$  — растворитель;  $i = 2$  — примесь);  $\mu_2$  — химический потенциал примеси, а  $x$  — концентрация примеси. Если температура постоянна, мы получаем известное уравнение адсорбции Гиббса:

$$-\frac{d\gamma}{dx} = \left( \Gamma_2 - \frac{x\Gamma_1}{1-x} \right) \frac{d\mu_2}{dx}. \quad (2)$$

Эти уравнения показывают, что, чем больше понижает примесь поверхностное натяжение границы зерна, тем сильнее она концентрируется в области границы.

Из уравнения (1) мы получаем для температурного коэффициента свободной энергии межзеренной границы

$$-\frac{d\gamma}{dT} = (S_0^\lambda - \Gamma_1 S_1 - \Gamma_2 S_2) + \left( \Gamma_2 - \frac{x\Gamma_1}{1-x} \right) \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T}. \quad (2a)$$

Первый член выражает прямое влияние температуры, а второй — косвенное, проявляющееся через влияние температуры на сегрегацию в области границы. По существу первый член — это связанная с границей избыточная энтропия, главным образом, вероятно, колебательная (избыточная — по сравнению с энтропией того же ко-



личества материала внутри зерна). Эта энтропия, вероятно, обусловлена специфической структурой границы.

Маклин [41] предложил способ грубой оценки энтропии межзеренной границы, исходя из энтропии плавления. Если принять, что граница имеет толщину в три атомных слоя, температурный коэффициент свободной энергии для меди будет равен  $0,7 \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{К})$ . Оценка [41] величины второго члена уравнения (2а) для разбавленных твердых растворов дает значения от  $10^{-4}$  до  $10 \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{К})$  в зависимости от величины энергии связи атомов примеси в области границы (маленькие значения получаются при низких значениях энергии связи). Оценки энтропии межзеренных границ исходя из данных по энтропии плавления недостаточно надежны. Более точные результаты, вероятно, можно получить на основе микроскопической модели структуры межзеренной границы<sup>1</sup>.

В литературе имеется несколько приближенных уравнений, позволяющих оценить степень сегрегации в области границы. Рассмотрим эти уравнения.

Для сплавов замещения  $\Gamma_1 = \Gamma_2$ . Тогда уравнение (2) дает<sup>2</sup>

$$\Gamma_2 = \frac{(1-x) \frac{d\gamma}{dx}}{\frac{\partial \mu}{\partial x}} = \frac{-\frac{d\gamma}{dx}}{\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}}, \quad (3)$$

где  $G_m$  — молярная свободная энергия объемной фазы. Уравнение (3) действительно только для сплавов замещения, тогда как уравнение (2) сохраняет силу как для сплавов замещения, так и для сплавов внедрения. Хотя уравнение адсорбции Гиббса во многих случаях дает очень удобный метод оценки сегрегации, обычно почему-то об этом забывают. Лишь недавно Гард и Файн [211] указали на его достоинства. Поскольку для межзеренных границ изменение поверхностной энергии в зависимости от концентрации примеси еще не исследовано, необходимо принять определенные допущения относительно величины  $d\gamma/dx$ . Однако во многих случаях вместо этого удобнее использовать подход, который впервые был применен Сузуки [212—214] и который позднее был принят другими авторами [215—219].

<sup>1</sup> Оценка энтропии межзеренной границы исходя из атомарной структуры границы была недавно произведена Юингом [R. H. Ewing, *Acta Met.*, 19, 1359 (1971)].

<sup>2</sup> Здесь автор допускает арифметическую ошибку: при  $\Gamma_1 = \Gamma_2$  из уравнения (2) получаем

$$\Gamma_2 = \frac{-(1-x) d\gamma/dx}{(1-2x) d\mu_2/dx},$$

а не (3). — Прим. перев.

В модели Сузуки [212] область сегрегации рассматривается как отдельная гомогенная фаза с определенным составом  $X_s$  и молярной свободной энергией  $G^s(X_s)$ . Далее, принимается, что область сегрегации имеет определенную толщину (определенный объем, отвечающий единице площади границы) и лежит в матрице состава  $X_a$ . Свободная энергия матрицы равна  $G_m$ . Это означает, что область сегрегации представляется в виде тонкой плоской пластины фиксированной площади, которая заключена внутри матрицы. Величину  $G_m$  и  $G_s$  Сузуки рассчитывал [212] на основе теории регулярных растворов и вывел следующее приближенное выражение для сегрегации:

$$X_s - X_a = Q \left[ \frac{RT}{X_a(1-X_a)} - 2W \right], \quad (4)$$

где  $Q$  — разность энергий межзеренной границы в двух чистых компонентах, а  $W$  — константа (в оригинальной работе Сузуки  $Q$  — это разность энергий дефектов упаковки в кристаллах чистых компонентов, поскольку его работа касалась сегрегации на дефектах упаковки, однако уравнение (3) в рассматриваемом приближении справедливо для любых поверхностей раздела). Чтобы оценить  $W$ , Флинн [215] использовал теорию регулярных растворов; при этом он исходил из того, что величина  $W$  равна  $1/4$  интегральной теплоты растворения при  $X_a = 0,5$ .

Из теории регулярных растворов исходил также Хендриксон [220]. Поскольку концентрация примеси, как правило, мала, без особого ущерба для точности можно использовать закон Генри для примеси и закон Рауля для растворителя. Хендриксон получил соотношение для концентрации примеси в области границы:

$$\frac{X_s}{1-X_s} = \frac{X_a}{1-X_a} \exp\left(-\frac{ds}{dX}/RT\right), \quad (4a)$$

где  $ds/dX$  означает изменение молярной свободной энергии сегрегировавшей фазы. Из уравнения (4a) вытекает в согласии с уравнением Гиббса, что если повышение концентрации растворенного компонента вызывает понижение свободной энергии границы, то это обязательно приведет к сегрегации данного компонента.

В одной из своих более поздних работ Сузуки [213] ввел в выражение для  $G_s$  член, зависящий от поверхностной энергии:  $\epsilon = W(X_s - X_a)^2$ . Теперь уравнение (4) превращается в

$$X_s - X_a = Q \frac{X_a(1-X_a)}{RT}. \quad (5)$$

Эрикссон [219] недавно предположил, что поверхностную энергию можно приближенно заменить величиной  $\epsilon = 1/4 W(X_s - X_a)^2$ . Тогда уравнение (4a) дает

$$X_s - X_a = Q \left[ \frac{RT}{X_a(1-X_a)} - \frac{3}{2} W \right]. \quad (6)$$

В наиболее общем варианте своей теории Сузуки [214] отказался от модели регулярных растворов при описании сегрегировавшей фазы и принял, что молярная свободная энергия этой фазы равна

$$G_s = G_m^s(X_s) + \omega(X_s) + W(X_s - X_a)^2. \quad (7)$$

Здесь  $G_m^s(X_s)$  — это молярная свободная энергия матрицы, имеющей состав  $X_s$ ;  $\omega(X_s)$  можно интерпретировать как возрастание свободной энергии, обусловленное превращением решетки матрицы (зерна) в межзеренную границу, происходящим без изменения концентрации второго компонента. Это означает, что  $\omega(X_s)$  учитывает различие атомных конфигураций границы и совершенной решетки. Член  $W(X_s - X_a)^2$  учитывает влияние различия концентраций в области сегрегации и в матрице. Матрица по-прежнему рассматривается как регулярный твердый раствор. Повышение концентрации примеси в области сегрегации тогда будет описываться следующим выражением:

$$X_s - X_a = - \frac{d\omega(X_s)}{dX_s} \frac{X_a(1 - X_a)}{RT}. \quad (8)$$

Более общая трактовка этой проблемы была дана Флинном [216]. Он полностью отказывается от модели регулярных растворов. Избыточную (по сравнению с матрицей) свободную энергию области сегрегации он обозначает  $\Delta H$ . Его выражение для концентрации компонентов в области сегрегации имеет вид

$$X_s - X_a = - \frac{d\omega(X_s)}{dX_s} \left[ \frac{RT}{X_a(1 - X_a)} + \frac{d^2\Delta H}{dX_a^2} \right]^{-1}. \quad (9)$$

Аналогичный расчет был сделан Дорном [217]. Он вводит вместо  $\Delta H$  свободную энергию смещения  $\Delta H^m$ . Недавно Эрикссон [219] рассчитал (на основе более общего подхода) концентрацию примеси в области сегрегации, приняв, что энергия этой фазы может быть записана в виде

$$G_s = G_m^s(X_s) + \omega(X_s) + \varepsilon(X_s, X_a). \quad (10)$$

Первые два члена в этом выражении идентичны с первыми членами в теории Сузуки [214]. Новый член  $\varepsilon(X_s, X_a)$  учитывает вклад свободной энергии, обусловленный разницей концентраций примеси в области сегрегации и в матрице;  $\varepsilon(X_s, X_a)$  — это в принципе поверхностная энергия, но ввиду допущения, принятого относительно формы области сегрегации,  $\varepsilon$  можно рассматривать как энергию, приходящуюся на 1 моль сегрегировавшей фазы. Концентрация  $X_s$  в этом приближении дается выражением

$$X_s - X_a = - \frac{d\omega(X_s)}{dX_s} \left[ \frac{d^2G_m(X_a)}{dX_a^2} + \frac{d^2\varepsilon(X_s - X_a, X_a)}{dX_s^2} \right]^{-1}. \quad (11)$$

Во всех рассмотренных выше подходах принималось, что существуют только две концентрации:  $X_a$  (в матрице) и  $X_s$  (в области сегрегации). Однако термодинамический анализ фазовых границ в работах Оно [221], Хиллерта [222], Кана и Хильярда [223] и Мейеринга [224] указывает, что между сегрегировавшей фазой и матрицей должна иметься переходная область. В этой переходной области концентрация изменяется непрерывно от некоторой повышенной величины в сегрегировавшей фазе до средней концентрации в матрице вдали от границы. Эрикссон [219] сделал попытку учесть этот эффект в своей теории сегрегации, приняв, что взаимодействие имеет место только между ближайшими соседями. В основном его расчет аналогичен использованному Оно [221] и Хиллертом [223] для определения равновесной толщины фазовых границ. Он получил систему дифференциальных уравнений, решая которые, исходя из конкретного набора параметров, можно определить концентрационный профиль в переходной области<sup>1</sup>. Полученные им результаты указывают, что ширина переходной области колеблется от 10 до 30 периодов решетки. Результаты расчетов структуры фазовых границ [223] говорят о том, что ширина переходной области будет возрастать с повышением температуры.

Надо сказать, что в общем случае решение уравнений, выведенных Эрикссоном, связано со значительными трудностями, поскольку они допускают только численные решения. Общие особенности переходной области получить с помощью этого метода не так просто. Поэтому, может быть, имеет смысл использовать для изучения распределения примеси на границах зерен континуальный подход. Подобный подход уже был с успехом применен для решения нескольких аналогичных задач, например для расчета энергии стенок доменов в ферромагнетиках [225] и сегнетоэлектриках [226], а также для расчета профиля, характеризующего изменение состава в окрестности фазовых границ [223].

Во всех рассмотренных выше моделях сегрегации, основанных на идеях классической термодинамики, авторы шли по пути, предложенному Гиббсом, который показал, что растворенные компоненты, обладающие свойством понижать поверхностную энергию в данной системе, должны концентрироваться на поверхности. Однако ввиду недостаточной исследованности вопроса о влиянии растворимых примесей на энергию границ зерен рассмотрение сегрегации примесей на основе классической термодинамики было не особенно плодотворным. Больших успехов, по-видимому, можно добиться, применяя методы статистической термодинамики.

Когда в кристалл, в котором имеется межзеренная граница, вводится атом растворимого компонента, свободная энергия кри-

<sup>1</sup> Граница представляется в этих расчетах в виде плоской поверхности раздела, которая взаимодействует с атомами растворенного компонента.

сталла изменяться за счет трех факторов. Первый вклад в изменение свободной энергии обусловлен энергией взаимодействия этого атома с границей. Второй вклад связан с тем, что введение атома примеси приводит к появлению конфигурационной и изменению колебательной энтропии ввиду того, что этот атом имеет иную (по сравнению с атомами матрицы) массу и иной потенциал взаимодействия с окружающими атомами. Поскольку мы знаем, что в равновесном состоянии свободная энергия должна быть минимальной, мы можем определить распределение атомов растворенного компонента на границе путем расчета статистических сумм этих систем. Общие решения, включающие все члены, связанные со свободной энергией, отсутствуют, однако в книге Маклина [41] имеется расчет концентрации растворенного компонента на границе зерен, сделанный с учетом двух членов (энергии взаимодействия и конфигурационной энтропии).

Основные допущения простейшей физически реальной модели таковы: 1) число атомных позиций, относящихся к области границы, постоянно; 2) энергия адсорбции атомов примеси границей  $E_a$  не зависит от концентрации этих атомов; 3) все изменения энтропии (помимо энтропии смешения), связанные с перемещением атомов примеси из решетки зерна в область границы ( $S_a$ ) одинаковы для всех позиций, в которых происходит адсорбция, и для всех концентраций примеси.

При этих допущениях проблема расчета изменения концентрации примесей на границе, по существу, сводится к выводу распределения Ферми—Дирака [227], в котором вместо энергии Ферми используется величина  $kT \ln[C_0/(1 - C_0)]$  (здесь  $C_0$  — концентрация примеси в матрице,  $T$  — абсолютная температура). Получаемое распределение имеет вид [41, 228]

$$C_b = C_0 \frac{\exp(F_a/kT)}{1 + [(1 - C_0)/C_0] \exp(F_a/kT)}, \quad (12)$$

где  $C_b$  — концентрация растворенного компонента на границе, а  $F_a = E_a - TS_a$ .

При  $C_0 \ll 1$  и  $|F_a| \ll kT$  уравнение (12) дает

$$C_b = C_0 \exp(F_a/kT). \quad (12a)$$

Если  $TS_a \ll F_a$ , то  $E_a$  можно рассчитать исходя из наблюдаемой концентрационной зависимости энергии межзеренной границы; Хондрос [186] получил этим путем значение  $E_a = 16$  ккал/г·атом, используя свои данные по сегрегации фосфора на границах зерен в  $\delta$ -Fe. Если мы примем, что  $E_a$  не зависит от температуры, так что фосфор будет сильно адсорбироваться на границах зерен и в  $\alpha$ -Fe, тогда получим, например, в случае разбавленных растворов P при  $T = 550^\circ \text{C}$   $C_b \sim 10^4 C_0$ . (Поскольку  $C_b$  рассчитывается на основе континуального подхода, это значение соот-

ветствует концентрации примеси в геометрическом центре области границы. Если мы рассматриваем границу как пластину конечной толщины  $2t$ , действительная концентрация примеси в области границы будет равна среднему значению концентрации, причем усреднение производится по области границы от центра до расстояния  $t$  от центра.) Высокое значение концентрации примеси на границе (равное  $\sim 10^4 C_0$ ) находится в грубом согласии с результатами автографических исследований. Инман и др. [180] получили для  $E_a$  приблизительно такое же значение из измерений энергии межзеренных границ в системе Cu — Sb. Уинтер и Вейниг [229] исследовали затухание колебаний на границах зерен и получили для энергии связи между атомами Zr и межзеренной границей значение, равное  $69 \pm 1$  ккал/г·атом. Эти результаты соответствуют усреднению по множеству границ, так что мы не можем сделать каких-либо более или менее надежных выводов о том, меняется ли и как меняется  $E_a$  с изменением структуры границы. Однако измерения энергии межзеренных границ в кристаллах твердых растворов (гл. 2), исследование подвижности границ (гл. 6) и результаты, упоминаемые в данном разделе, говорят о том, что  $E_a$ , видимо, зависит от структуры границы и для полукогерентных и когерентных границ имеет более низкие значения, чем для некогерентных.

Было сделано несколько попыток оценить энергию взаимодействия между межзеренной границей и растворенным компонентом теоретически. Уэбб [230] и Фридель [231] рассматривали границы как состоящие из рядов простых дислокаций. В обоих расчетах авторы пренебрегали сегрегацией в области ядер дислокаций. Они считали, что процесс сегрегации примеси на межзеренной границе можно в первом приближении рассматривать как сегрегацию в деформированной, но в остальных отношениях совершенной решетке в окрестности дислокационной стенки. Основная идея обоих расчетов заключается в том, что атомы растворенного компонента имеют размеры, превышающие размер той кристаллографической позиции, которую они занимают в решетке растворителя, и потому должны входить предпочтительно в те позиции в решетке, которые уже расширены. Для маленьких атомов должно быть верно обратное: они легче должны входить в сжатые области решетки растворителя. Следовательно, в кристалле с искаженной решеткой концентрация примеси меняется от места к месту [232]. Необходимо отметить, что с сегрегацией подобного рода связаны быстро убывающие с расстоянием искажения решетки в «ядре» границы или вблизи него. Значительная доля общего количества сегрегировавшей примеси, как полагают, распределяется в решетке кристаллов вблизи границы. Эта сегрегация может быть обусловлена действующими механическими напряжениями, как указывалось в гл. 1. Флуктуации концентрации примеси в ядре границы, обусловленные рассмотренным выше эффектом, могут быть довольно ве-

лики ввиду большой величины той энергии, которая необходима для того, чтобы расширить или сжать решетку кристалла (например, для расширения решетки на 10% требуется энергия порядка 15 ккал/г·атом, если модуль упругости равен  $\sim 20\,000$  кгс/мм<sup>2</sup>; соответственно в твердых растворах компонентов с различными по размеру атомами запасается высокая энергия деформации). Поскольку эта энергия деформации может уменьшаться в результате перехода атомов примесей в те области, в которых решетка уже искажена, этот фактор обеспечивает значительную движущую силу для процесса сегрегации. Стенку краевых дислокаций можно представить в виде периодического поля сжатий и расширений; следовательно, она будет вызывать сегрегацию. Чтобы рассчитать этот эффект, Уэбб [230] использовал континуальную модель дислокаций, впервые примененную Коттреллом [233] и позднее расширенную Билби [234]. Расчет Уэбба показывает, что на границе может образоваться «атмосфера» из избыточных атомов растворенного компонента. Облако таких атомов проявляет свойство насыщения, причем эффект этот характеризуется отчетливой температурной зависимостью. Показано, что во многих случаях даже чрезвычайно малой концентрации примеси ( $\sim 10^{-4}\%$ ) бывает достаточно для насыщения всех границ. Максимальная величина энергии взаимодействия  $E_0$  между атомом примеси и границей соответствует энергии взаимодействия атома, расположенного в узле, находящемся в непосредственной близости от оси дислокации. В случае стенки краевых дислокаций [230]

$$E_0 = 4Gb\epsilon r^2, \quad (13)$$

где  $G$  — модуль сдвига,  $b$  — вектор Бюргера,  $\epsilon$  — разность радиусов атомов растворенного компонента и растворителя,  $r$  — радиус атомов вещества-растворителя. Как уже указывалось, расчет Уэбба ограничен случаем стенки краевых дислокаций. Однако его можно применить в качестве первого приближения и для расчета большеугловых границ. Согласно последним моделям структуры межзеренных границ (гл. 1), поле деформаций на границе двух зерен, ориентационное соотношение между которыми близко к «особому», характеризующемуся высокой плотностью узлов в возможной решетке совпадения, вдали от границы может быть представлено как обусловленное плоским скоплением дислокаций. Следовательно, поле «дальнодействующих» взаимодействий подобной «почти полукоргерентной» большеугловой границы может быть приблизительно таким же, как и в случае дислокационной стенки. Как указывалось в гл. 1, деформация в окрестности границы зависит не только от ориентационного соотношения между зернами, но также от ориентации самой границы. Наименьшая деформация ожидается для границ, расположенных симметрично относительно решеток обоих зерен. Следовательно, можно думать,

что и степень сегрегации будет наименьшей на симметричных границах и слегка повышенной на асимметричных.

Маклин [41] рассчитал энергию взаимодействия между межзеренной границей и атомами растворенного компонента, исходя из предположения, что энергия искажения, обусловленного внедрением атома примеси на границе, мала и, следовательно, практически вся энергия искажения, которая должна быть затрачена на аккомодацию атомов примеси во внутренних областях зерна, при сегрегации примеси на границе оказывается сбереженной; энергия взаимодействия приблизительно равна энергии искажения решетки вокруг каждого атома примеси. Эта энергия рассчитывалась на основе теории упругости по уравнению для энергии искажения, обусловленного небольшой сферой радиусом  $r(1 + \epsilon)$ , помещенной в сферическую дырку радиусом  $r$  в бесконечной изотропной матрице. Эта энергия взаимодействия в приближении линейной теории упругости равна [235]

$$E = \frac{18GKV\epsilon^2}{3K + 4G}, \quad (14)$$

где  $G$  — модуль сдвига,  $V$  — объем частицы,  $K$  — объемный модуль упругости матрицы.

Как указывалось Маклином [41], если использовать атомные радиусы чистых элементов, уравнение (14) дает неоправданно завышенные результаты. Более хорошие результаты можно получить, используя «кажущиеся» атомные радиусы, определяемые из графиков концентрационной зависимости периодов решетки твердых растворов экстраполяцией до 100% растворенного компонента. Например, рассчитанная таким образом энергия взаимодействия для системы Cu — Sb ( $\epsilon = 0,194$ ,  $K = 4,1 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $r = 1,53$  Å) равна 8,8 ккал/г·атом, тогда как из экспериментальных данных [180] получается значение около 16 ккал/г·атом.

Взаимодействие межзеренных границ с атомами большего и меньшего размера было наглядно продемонстрировано на пузырьковой модели Брэггом и Наем [236]. Они обнаружили, что, когда имелись пузырьки большего или меньшего размера (чужие пузырьки, нарушающие правильную укладку «атомов» в «пузырьковой решетке»), значительная доля их располагалась на границах. Эти пузырьки не диффундировали к границе, так как в пузырьковой модели диффузия не происходит. Корректного воспроизведения эффекта упругого взаимодействия между «пузырьковой границей» и отдельным пузырьком большего или меньшего (по сравнению со средним) размера нельзя было добиться, даже если для искусственной стимуляции диффузии сильно трясти рамку с пузырьками. Тем не менее взаимодействие между примесными атомами и границей можно качественно продемонстрировать с помощью этой модели, заставив мигрировать в «пузырьковой решетке» саму грани-

цу, пока она не «заметет» чужие пузырьки. Тогда станет видно, что большие пузырьки соберутся на границе в месте расположения больших пустот, а маленькие займут пустоты меньшего размера.

Более или менее детальная модель распределения примесных атомов различного размера в области межзеренной границы была предложена Уинтером и Вейнигом [229]. Исходя из результатов измерений внутреннего трения в двойных сплавах на основе меди [239] и титана [229], они предположили, что взаимодействие между межзеренными границами и примесными атомами имеет преимущественно упругий характер. В особом случае, когда атомы растворителя и растворенного компонента имеют одинаковый размер, взаимодействия между примесными атомами и границей не ожидается. Это действительно наблюдалось, например, в системе Cu — Ni [239]. В то же время было обнаружено, что примесные атомы как меньшего, так и большего размера сегрегируют на границе, т. е. граница является для них областью пониженной энергии. Это означает, что в межзеренной границе имеются пустоты как большего, так и меньшего размера и что атомы большего размера будут входить в первые, а меньшего — во вторые. Следовательно, при низких концентрациях примесей атомы меньшего и большего размера не будут конкурировать друг с другом в борьбе за одни и те же места в границе и в принципе должна быть осуществима сопутствующая адсорбция примесей обоих типов. Если это верно, тогда в случае тройных сплавов в спектре внутреннего трения должны наблюдаться особенности, обусловленные суперпозицией эффектов, вызываемых адсорбцией обоого типа. Это действительно наблюдалось в сплавах Ti — Al — Zn, Ti — Al — V и Ti — V — Zn.

Хотя доминирующим взаимодействием между границей и примесными атомами во многих случаях может быть именно упругое взаимодействие, экспериментальные результаты [240, 241] свидетельствуют, что в некоторых сплавах более важную роль играют электронные факторы. Теория этого вопроса пока отсутствует. Один из возможных путей расчета указывается Зеегером и Шоттки [116]. Они пытались оценить энергию межзеренной границы, исходя из перераспределения электронов проводимости (свободных электронов) в области границы. Это перераспределение необходимо для экранирования смещенного положительного заряда (положительных ионов) в области границы. Возрастание энергии газа свободных электронов, обусловленное этим перераспределением, они и приравнивали к энергии межзеренной границы (гл. 2).

Несколько иной подход к проблеме электронного взаимодействия между границей и примесными атомами был предложен Архаровым и др. [242]. Электронная структура металла представляется ими в первом приближении как газ свободных электронов. Известно, что в случае твердого раствора в результате

взаимодействия между электронными оболочками атомов растворителя и примеси вблизи примесных атомов может возникать локальное перераспределение электронного заряда («экранизация»). Процесс экранизации можно описывать как увеличение эффективного атомного радиуса атомов примеси. Эффект экранизации наблюдался, например, в разбавленных твердых растворах [243] по изменению электрического сопротивления [244] и парамагнитной восприимчивости [245, 246].

«Эффективный» радиус  $r_0$  экранированных примесных атомов можно приближенно рассчитать на основании экспериментальных данных по парамагнитной восприимчивости [246]. Исходя из модели «эффективного» радиуса, Архаров и др. [242] предположили, что число атомов, сегрегировавших на границе благодаря электронным эффектам, можно рассчитать в первом приближении, считая, что между границей и экранированным примесным атомом радиуса  $r_0$  имеет место чисто упругое взаимодействие. Однако при этом молчаливо допускается, что радиус  $r_0$  примесного атома остается неизменным даже в области границы, где электронная структура отлична от электронной структуры совершенной решетки. Архаров и др. [242] заявляют, что, применив уравнение Уэбба [230] к большеугловым границам и используя разумные значения радиусов  $r_0$ , они получили хорошее согласие между измеренными и расчетными энергиями взаимодействия.

Проблема сегрегации и взаимодействия примесей с мигрирующей межзеренной границей недавно получила детальное теоретическое рассмотрение. Теории, касающиеся этого вопроса, обсуждаются в гл. 6.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Westbrook J. H., *Met. Rev.*, 9, 415 (1964).
2. Bruggeman G., Kula E. B., в книге: *Surfaces and Interfaces II*, Burke J. J., Reed N. L., Weiss V., eds., Syracuse Univ. Press., 1968, p. 455.
3. Weinberg F., *Progr. Met. Phys.*, 8, 105 (1959); есть перевод: Вайнберг Ф., *УФМ*, 5, 126 (1963).
4. Westbrook J. H., General Electric Report No. 69-C-374, Oct. 1969.
5. Dean G. R., Davey W. P., *Trans. ASM*, 26, 267 (1938).
6. Cohen J. B., Hurlrich A., Jacobsen A., *Trans. ASM*, 39, 109 (1947).
7. Coulomb P., Leymonie C., Lacombe P., *Acta Met.*, 7, 691 (1959).
8. Архаров В. И., Ивановская С. И., Колесникова Н. М., Фофанова Т. А., *ФММ*, 2, 57 (1956).
9. Inman M. C., Tipler H. R., *Acta Met.*, 6, 73 (1958).
10. Schultz W. W., Symposium on Applied Radiation and Radioisotope Test Methods, Am. Soc. Test. Mat., Spec. Techn. Publ. No. 268 (1959), p. 15, Philadelphia, Pa.
11. Westbrook J. H., Wood D. L., *J. Inst. Met.*, 91, 174 (1962, 1963).
12. Cahn J. W., Hilliard J. E., *Acta Met.*, 7, 219 (1959).
13. Inman M. C., Tipler H. R., *Acta Met.*, 7, 221 (1959).
14. Clifton D. F., Smith C. S., *Rev. Sci. Instr.*, 20, 583 (1949).
15. Meyrich G., *Acta Met.*, 13, 691 (1965).
16. Palmberg P. W., *Appl. Phys. Lett.*, 13, 183 (1968).

17. Palmberg P. W., Rodin T. N., *J. Appl. Phys.*, **39**, 2425 (1968).
18. Harris L. A., *J. Appl. Phys.*, **39**, 1419 (1968).
19. Harris L. A., *J. Appl. Phys.*, **39**, 1428 (1968).
20. Marcus H. L., Palmberg P. W., Report of the Science Center North American Rockwell Corp., Thousand Oaks, Calif.
21. Low J. R., Stein D. F., Turkalo A. M., La Force R. P., *Trans. AIME*, **242**, 14 (1968).
22. Thomas W. R., Chalmers B., *Acta Met.*, **3**, 17 (1955).
23. Stewart M. T., Thomas W. R., Wanchope K., Winegard W. C., Chalmers B., *Phys. Rev.*, **83**, 657 (1951).
24. Thomas W. R., Winegard W. C., *Canad. J. Met.*, **15**, 26 (1952).
25. Tiller W. A., Winegard W. C., *Acta Met.*, **3**, 208 (1955).
26. Ainsle N. G., Hoffman R. E., Seybolt A. U., *Acta Met.*, **8**, 523 (1960).
27. Leymonie C., Coulomb P., Lacombe P., *Compt. Rend.*, **245**, 931 (1957).
28. Coulomb P., Leymonie C., Lacombe P., *Acta Met.*, **7**, 691 (1959).
29. Millner T., Bartha L., Prohászka J., *Z. Metallk.*, **51**, 639 (1960).
30. Millner T., Prohászka J., Horváth A., *Acta Tech., Acad. Sci. Hungaria*, **17**, 289 (1957).
31. Bartha L., Prohászka J., Millner T., Balatonfüred, 1959.
32. Jorgensen P. J., Westbrook J. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 332 (1964).
33. Weinberg F., *Trans. AIME*, **227**, 223 (1963).
34. Грузин П. Л., Мураль В. В., *ФММ*, **16** (4), 551 (1963).
35. Yukawa S., Sinnott M. J., *Trans. AIME*, **215**, 338 (1959).
36. Yukawa S., Sinnott M. J., *Trans. AIME*, **203**, 996 (1955).
37. Ward R., *Acta Met.*, **5**, 681 (1957).
38. Maroun A. T., Sheinin S. S., Rosenberg A., *Acta Met.*, **5**, 117 (1957).
39. Sheinin S. S., готовится к печати; цитируется в [3].
40. Stein D. F., *Trans. AIME*, **239**, 1721 (1967).
41. McLean D., Grain Boundaries in Metals, Oxford, Clarendon Press, 1957; есть перевод: Маклин Д., Границы зерен в металлах, Металлургиядат, М., 1960.
42. Montariol F., Albert P., Chandron G., *Compt. Rend.*, **235**, 477 (1952).
43. Coleman R. F., Perkin J. L., *Analyst*, **85**, 154 (1960).
44. Inman M. C., Quigley D., *J. Inst. Met.*, **90**, 51 (1961—1962).
45. Condit R. H., Holt J. B., Oxygen Diffusion in Grain Boundaries of MgO Crystals, Amer. Chem. Soc., Meeting of Chicago, April 1964.
46. Thompson B. A., *Trans. AIME*, **218**, 228 (1960).
47. Grange R. A., Mitchell J. B., *Trans. ASM*, **53**, 157 (1961).
48. Castaing R., Philibert J., Crussard C., *Trans. AIME*, **209**, 389 (1957).
49. Gleiter H., *Acta Met.*, **16**, 1167 (1968).
50. Gleiter H., Hornbogen E., Báro G., *Z. Metallk.*, **59**, 265 (1968).
51. Brandon D. G., Ralph B., Ranganathan S., Wald M. S., *Acta Met.*, **12**, 813 (1964).
52. Ralph B., диссертация, Cambridge University, 1964.
53. Fortes M. A., Ralph B., *Acta Met.*, **15**, 707 (1967).
54. Ryan H. F., Suiter J. W., *Trans. AIME*, **233**, 2019 (1965).
55. Illingworth R., *Phil. Mag.*, **6**, 25 (1961).
56. Van der Vorst W., Dekeyser W., *Phil. Mag.*, **1**, 882 (1956).
57. Holt D. B., Alfrey G. F., Wiggins C. S., *Nature*, **181**, 109 (1958).
58. Alfrey G. F., Wiggins C. S., *Solid St. Phys. in Electro and Telecommun.*, **2**, 747 (1960).
59. Wiggins C. S., диссертация, University of Birmingham, 1960.
60. Cundy S. L., Metherall A. J. F., Whelan M. J., *Proc. Roy. Soc.*, **A307**, 267 (1968).
61. Mollenstedt G., *Optik*, **5**, 499 (1949).
62. Braun I., Frank F. C., Meyrick G., *Phil. Mag.*, **3**, 1312 (1958).
63. Barcelo C., Kittel P., Rodriguez G., *Revista del IDIEM*, **5**, 13 (1966).
64. Mykura H., *Phil. Mag.*, **4**, 907 (1959).

65. Trotter J., McLean D., Lewis J. B., Applications of the Electron Microscope, Monogr. and Rep. Series No. 8, Inst. of Metals, 1950.
66. Williams E. W., O'Neill H., *J. Iron Steel Inst.*, **177**, 224 (1954).
67. Samuel P., Quarrel A. G., *J. Iron Steel Inst.*, **182**, 20 (1956).
68. Hultgren A., Herrmander B., *Trans. AIME*, **172**, 493 (1947).
69. Phillips V. A., *Acta Met.*, **11**, 1139 (1963).
70. Adair A. M., Hook R. E., McGanghey R. L., *Trans. AIME*, **236**, 174 (1966).
71. Schonfield T. H., Cuckow F. W., *J. Inst. Met.*, **73**, 377 (1947).
72. Samuels L. E., *J. Inst. Met.*, **76**, 91 (1949).
73. McLean D., *J. Inst. Met.*, **81**, 121 (1952).
74. McLean D., *J. Inst. Met.*, **73**, 791 (1947).
75. Perryman E. C. W., *J. Metals*, **5**, 906 (1953).
76. Samuels L. E., *J. Inst. Met.*, **82**, 227 (1954).
77. Woodfine B. C., *J. Iron Steel Inst.*, **173**, 240 (1953).
78. McLean D., *J. Iron Steel Inst.*, **174**, 360 (1953).
79. Boos J. Y., Goux C., *Compt. Rend.*, **C276**, 554 (1968).
80. Goux C., *Compt. Rend.*, **249**, 2557 (1959).
81. Goux C., *Rev. Met.*, **58**, 661 (1961).
82. Goux C., *Rev. Met.*, **58**, 769 (1961).
83. Arora O. P., Metzger M., *Trans. AIME*, **236**, 1205 (1966).
84. Lacombe P., Yannaquis N., *Rev. Met.*, **45**, 58 (1948).
85. Goux C., Montuelle J., CEA Saclay 4<sup>eme</sup> Colloque de Metallurgy, Prop. des Joints de Grains, 1961, p. 149.
86. Aust K. T., Armijo J. S., Westbrook J. H., *Trans. ASM*, **59**, 544 (1966).
87. Streicher M. A., *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 161 (1959).
88. Corion H., Hure J., Plaute G., *Electrochem. Acta*, **5**, 105 (1961).
89. Aust K. T., Armijo J. S., Koch E. F., Westbrook J. H., *Trans. ASM*, **60**, 360 (1967).
90. Aust K. T., Armijo J. S., Koch E. F., Westbrook J. H., *Trans. ASM*, **61**, 270 (1968).
91. Armijo J. S., *Corrosion*, **21**, 235 (1965).
92. Armijo J. S., Aust K. T., Westbrook J. H., неопубликованные данные; цитируются в книге: Surfaces and Interfaces I, p. 435, Syracuse Univ. Press., 1966.
93. Межкристаллитная коррозия и коррозия металлов в напряженном состоянии, сб. работ под ред. Левина И. А., Машгиз, М., 1960.
94. Weinberg F., *Trans. AIME*, **227**, 276 (1963).
95. Beingsner C. J., Niessen P., Winegard W. C., *Trans. AIME*, **236**, 1374 (1966).
96. Kirk D., Cockroft M. G., *J. Inst. Met.*, **88**, 320 (1959—1960).
97. Phillips W. L., *J. Inst. Metals*, **92**, 94 (1963—1964).
98. Hook R. E., Garrett H. J., Adair A. M., *Trans. AIME*, **227**, 145 (1963).
99. Dix E. H., *Trans. AIME*, **137**, 11 (1940).
100. Read T. A., Reed J. B., Rosenthal H., AIME Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, 1945, p. 90.
101. Westbrook J. H., Seybolt A. U., Peat A. J., *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 888 (1964).
102. Pearson W. B., Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, London, 1958.
103. Phillips A., Brick R. M., *J. Frankl. Inst.*, **215**, 557 (1933).
104. Архаров В. И., см. [93], стр. 3.
105. Архаров В. И., Скорняков Н. Н., *ДАН СССР*, **89**, 841 (1953).
106. Архаров В. И., Скорняков Н. Н., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 16, 75 (1955).
107. Архаров В. И., Вангенгейм С. Д., *ФММ*, **4**(3), 439, 447 (1957).
108. Архаров В. И., Вангенгейм С. Д., Ключева И. Б., *ФММ*, **7**(3), 457 (1959).
109. Westbrook J. H., *Trans. ASM*, **57**, 561 (1964).
110. Панин В. Я., Зенкова Э. К., Фадин В. П., *ФММ*, **13**, 86 (1962).

111. Архаров В. И., Борисов Б. С., Вангенгейм С. Д., *ФММ*, 10(3), 367 (1960).
112. Архаров В. И., Борисов Б. С., Вангенгейм С. Д., *ФММ*, 11(3), 388 (1961).
113. Архаров В. И., Гольдштейн Т. Ю., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 11, 81 (1950).
114. Архаров В. И., Герасимов А. Ф., Грузин П. Л., *ФММ*, 2, 294 (1956).
115. Архаров В. И., Варской Б. Н., Скорняков Н. Н., *Докл. АН СССР*, 89, 1003 (1953).
116. Seeger A., Schottky G., *Acta Met.*, 7, 495 (1959).
117. Blewett T. H., Colman R. R., Redman J. K., *Phys. Rev.*, 93, 891 (1954).
118. Pearson W. B., *Phil. Mag.*, 45, 1087 (1954).
119. MacDonald D. K. C., *Handbuch der Physik.*, 14, 137 (1956).
120. Taylor W. E., Odell N. H., Fan H. Y., *Phys. Rev.*, 88, 867 (1952).
121. Mackintosh I. M., *J. Electronics.*, 1, 554 (1956).
122. Tweet A. G., *Phys. Rev.*, 96, 828 (1954).
123. Tweet A. G., *Phys. Rev.*, 99, 1182 (1955).
124. Haaijman P. W., Dam R. W., Klasens H. A., неопубликованные данные; цитируются в [1] (сноска [160]).
125. Goodman G., *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 48 (1963).
126. Thornton P. R., *Solid State Electronics*, 6, 677 (1963).
127. Müller R. K., 18th Annual Comp. on Phys. Electronics Boston, Mass., 1958 (Massachusetts, Inst. of Technology), p. 29.
128. Müller R. K., *J. Appl. Phys.*, 30, 1004 (1959).
129. Müller R. K., *J. Appl. Phys.*, 30, 546 (1959).
130. Figielski T., *Acta Phys. Polon.*, 19, 607 (1960).
131. Hamakawa Y., Yamaguchi J., *Japan, J. Appl. Phys.*, 1(6), 334 (1962).
132. Gobrecht H., Tausend A., Schmidt H., *Z. Phys.*, 14, 453 (1962).
133. Landwehr G., Handler H., *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 891 (1962).
134. Kimata M., Ozaki H., Mitamura S., *J. Appl. Phys., Japan*, 3, 803 (1964).
135. De Nobel T., *Philips Res. Repts.* 14, 361 (1959).
136. Lang R. G., Kren J. G., Patrick W. J., *J. Electrochem. Soc.*, 110, 407 (1963).
137. Ljungren B. O. W. L., *J. Iron Steel Inst.*, 141, 341 (1940).
138. O'Neill H., *Carn. Schol. Mem. Iron Steel Inst.*, 17, 109 (1928).
139. O'Neill H., *Acta Pet.*, 4, 211 (1956).
140. Eborall R., Lack M., Phillips V. A., *Bull. Inst. Metals*, 1, 58 (1952).
141. Westbrook J. H., Wood D. L., *Nature*, 192, 1280 (1961).
142. Seybolt A. U., Westbrook J. H., *Acta Met.*, 12, 449 (1964).
143. Seybolt A. U., Westbrook J. H., *Plansee Proc.*, 1964.
144. Westbrook J. H., Aust K. T., *Acta Met.*, 11, 1151 (1963).
145. Ainsle N. G., Phillips V. A., Turnbull D., *Acta Met.*, 8, 528 (1960).
146. Phillips V. A., неопубликованные данные; цитируются в [1] (сноска [101]).
147. Sjodahl L. J., Westbrook J. H., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 478 (1965).
148. Aust K. T., Hannemann R. E., Niessen P., Westbrook J. H., *Acta Met.*, 16, 291 (1968).
149. Meyers C. L., Onoda G. Y., *Trans. AIME*, 233, 2020 (1965).
150. Harworth C. W., Braunovic M., Weiner R. T., *Met. Sci. J.*, 2, 67 (1968).
151. Westbrook J. H., Orpinsky A. J., неопубликованные данные; цитируются в [1] (сноска [121]).
152. Seybolt A. U., Westbrook J. H., неопубликованные данные; цитируются в [1] (сноска [123]).
153. Aust K. T., *Surfaces and Interfaces II*, Syracuse Univ. Press., 1968, p. 235.
154. Westbrook J. H., Wood D. L., *J. Inst. Met.*, 91, 174 (1963).
155. Turner P. A., Pascol R. T., Newley C. W. A., *J. Mat. Sci.*, 1, 113 (1966).
156. Seybolt A. U., Westbrook J. H., *J. Met. Sci.*, 2, 196 (1967).
157. Turner P. A., Pascoe R. T., Newley C. W. A., *J. Met. Sci.*, 2, 197 (1967).
158. Voce E., Hallows H. P. C., *J. Inst. Met.*, 73, 323 (1947).

159. Smith C. S., *Trans. AIME*, 175, 15 (1948).
160. Spencer C. W., Rummel R. A., Rhines F. N., *Trans. AIME*, 209, 793 (1957).
161. McLean D., *J. Inst. Met.*, 81, 121 (1952—1953).
162. Hopkin L. M. T., *J. Inst. Met.*, 84, 102 (1955).
163. Архаров В. И., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 8, 54 (1946).
164. Perryman E. C. W., *Trans. AIME*, 197, 906 (1953).
165. Eborall R., *Creep and Fracture of Metals at High Temperatures*, H. M. S. O., London, 1956, p. 229.
166. Perryman E. C. W., *J. Inst. Met.*, 83, 369 (1954—1955).
167. Harper S., *J. Inst. Met.*, 85, 415 (1956—1957).
168. Bailey A. R., McDonald R., Samuels L. E., *J. Inst. Met.*, 85, 25 (1956/57).
169. Phillips V. A., Swain A. J., Eborall R., *J. Inst. Met.*, 81, 625 (1952—1953).
170. Ransley C. E., Talbot D. E. J., *J. Inst. Met.*, 88, 150 (1959—1960).
171. Low J., *Fracture of Eng. Mat.*, ASM, Ohio, 1964, p. 127.
172. Woodfine B. C., *J. Iron Steel Inst.*, 173, 229 (1953).
173. McMahon C. J., *ASTM STP*, 407, 1968.
174. McLean D., Northcott L., *J. Iron Steel Inst.*, 158, 169 (1948).
175. Sprettnok J. W., Speiser R., *Trans. ASM*, 43, 734 (1951).
176. Hopkins B. E., Tipler H. R., *J. Iron Steel Inst.*, 177, 110 (1954).
177. Low J. R., Feustel R. G., *Acta Met.*, 1, 185 (1953).
178. Rees W. P., Hopkins B. E., *J. Iron Steel Inst.*, 172, 403 (1952).
179. Архаров В. И., Ивановская С. И., Колесникова Н. М., Фофанова Т. А., *ФММ*, 2(1), 57 (1956).
180. Inman M. C., McLean D., Tipler H. R., *Proc. Roy. Soc.*, A273, 538 (1963).
181. Hopkins B. E., Tipler H. R., *J. Iron Steel Inst.*, 188, 218 (1953).
182. Steven W., Balajiva K., *J. Iron Steel Inst.*, 193, 141 (1959).
183. Белякова А. Ф., Пансов И. В., Кряковский Ю. В., Татаринцев В. Я., *Изв. вузов, Черная металлургия*, 1965, № 9, стр. 163.
184. Trotter J., McLean D., Clewis J. B., *Monograph and Report Series No. 8*, Inst. of Metals, London, 1950.
185. Williams E. W., O'Neill H., *J. Iron Steel Inst.*, 177, 224 (1954).
186. Hondros E. D., *Proc. Roy. Soc.*, A286, 479 (1965).
187. Rostaino P. A., McMahon C. J., *Trans. ASM*, 60, 699 (1967).
188. Meyers C. L., Onoda G. Y., Levy A. V., Kotfila R. J., *Trans. AIME*, 233, 720 (1965).
189. Atkinson R. H., WADD TR-60-37, May 1960.
190. Stevens J. R., NASA TN-D-1581, April 1963.
191. Allen B. C., Maykuth J. D., Jaffe R. I., AFSWS TR-60-6, Dec. 1969.
192. Архаров В. И., Вангенгейм С. Д., Ключева И. Б., *ФММ*, 7(3), 476 (1959).
193. Архаров В. И., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 8, 54 (1946).
194. McLean D., *Propriétés des Joints de Grains* (4<sup>e</sup> Colloque de Metallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay), Paris, 1961, p. 85.
195. Griffith A. A., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A221, 163 (1920).
196. Brehm W. F., Gregg J. L., Li C. Y., *Trans. AIME*, 242, 1205 (1968).
197. Bishop G. H., *Trans. AIME*, 242, 1343 (1968).
198. Murray G. T., Machlin E. S., *J. Inst. Met.*, 93, 274 (1964—1965).
199. Hendrickson A. A., Machlin E. S., *Trans. AIME*, 209, 1035 (1954).
200. Gleiter H., *Ordered Alloys Proc. 3rd Bottom Landing Conf.*, Sept. 1969, Kear B. H., Siems C. T., eds., Stoloff N. S., Westbrook J. H., Claitor Publ. Division, 1970, p. 375.
201. Kochler J. S., Seitz F., *J. Appl. Mech.*, 14A, 217 (1947).
202. Marchinkowski M. J., *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, Interscience, N. Y., 1963, p. 333.
203. Hirth J. P., Lothe J., *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1968, p. 293; есть перевод: Хирт Дж., Лоте И., Теория дислокаций, Атомиздат, М., 1972.
204. Weins M., Gleiter H., Chalmers B., *J. Appl. Phys.* 42, 2639 (1971).



205. Bassett G. A., *Phil. Mag.*, **3**, 1042 (1958).  
 206. Bassett G. A., *Vierter Internat. Kongr. für Elektr. Mikroskop.*, Bd. 1, Springer Verlag, Berlin, 1958, S. 512.  
 207. Asunmaa S., Tinner N. A., *Trans. AIME*, **230**, 1507 (1964).  
 208. Guggenheim E. A., *Modern Thermodynamics*, London, 1933, p. 25; есть перевод: Гуггенхейм Э. А., *Современная термодинамика*, изложенная по методу Гиббса, Госхимиздат, Л.—М., 1941.  
 209. Gibbs J. W., *The Scientific Papers of Willard Gibbs*, Longmans, Green and Co., London, 1906.  
 210. Guggenheim E. A., *Trans. Far. Soc.*, **36**, 397 (1940).  
 211. Guard R. W., Fine M., *Trans. AIME*, **233**, 1383 (1965).  
 212. Suzuki H., *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **A4**, 452 (1952).  
 213. Suzuki H., *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, John Wiley, N. Y., 1957, p. 361.  
 214. Suzuki H., *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 322 (1962).  
 215. Flinn P. A., *Acta Met.*, **6**, 631 (1958).  
 216. Flinn P. A., *Strength Mech. in Solids*, ASM, Cleveland, 1960, p. 17.  
 217. Dorn J. E., *Acta Met.*, **11**, 218 (1963).  
 218. De Wit R., Howard R. E., *Acta Met.*, **13**, 655 (1965).  
 219. Ericsson T., *Acta Met.*, **14**, 1073 (1966).  
 220. Hendrickson A. A., *Acta Met.*, **10**, 900 (1962).  
 221. Ono S., *Mem. Fac. Eng., Kyushu Univ.*, **10**, 195 (1947).  
 222. Hillert M., *Acta Met.*, **9**, 525 (1961).  
 223. Cahn J. W., Hilliard J. E., *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958).  
 224. Meijring J. L., *Acta Met.*, **14**, 251 (1966).  
 225. Bloch F., *Z. Physik*, **74**, 295 (1932).  
 226. Mitsui T., Furuichi J., *Phys. Rev.*, **90**, 193 (1953).  
 227. Shewmon P., *Recrystallization Grain Growth and Textures*, ASM, Metals Park, Ohio, 1966, p. 165.  
 228. Lücke K., Stüwe H. P., *Recovery and Recrystallization of Metals*, ed. Himmel L., ASM, Metal Park, Ohio, 1963, p. 171.  
 229. Winter J. W., Weinig S., *Trans. AIME*, **215**, 74 (1959).  
 230. Webb W. W., *Acta Met.*, **5**, 89 (1957).  
 231. Friedel J., *Propriétés des Joints de Grains (4<sup>e</sup> Colloque de Metallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay)*, Paris, 1961, p. 95.  
 232. Горский В. С., *Phys. Z. Sowjet*, **8**, 475 (1935).  
 233. Cottrell A. H., *Report at Conf. on Strength of Solids, Proc. Phys. Soc.*, **A61**, 30 (1948).  
 234. Bilby B. A., *Proc. Phys. Soc.*, **A63**, 191 (1950).  
 235. Nabarro F. R. N., *Proc. Phys. Soc.*, **52**, 90 (1940).  
 236. Bragg W. L., Nye J. F., *Proc. Roy. Soc.*, **190**, 474 (1947).  
 237. Metzger M., Intrater J., *Trans. AIME*, **197**, 821 (1953).  
 238. Sainford G., Mouturat P., Pepin P., Petit J., Cabane G., Salasse M., *Mem. Sci. Rev. Mit.*, **60**, 125 (1963).  
 239. Rotherham L., Pearson S., *J. Metals*, **8**, 881 (1956).  
 240. Lücke K., Detert K., *Acta Met.*, **5**, 628 (1957).  
 241. Smart J. S., Smith C. S., *Trans. AIME*, **147**, 42 (1942).  
 242. Архаров В. И., Борисов В. Т., Вангенгейм С. Д., Талуц Г. Г., *ФММ*, **8(5)**, 792 (1959).  
 243. Lazarus D., *Phys. Rev.*, **93**, 973 (1954).  
 244. Blatt F., *Phys. Rev.*, **108**, 285 (1957).  
 245. Henry W. G., Rogers J. L., *Phil. Mag.*, **1**, 237 (1956).  
 246. Vogt E., Friedwohl H., *Ann. der Phys.*, **17**, 281 (1956).  
 247. Low J. R., Feustel R. G., *Acta Met.*, **1**, 185 (1953).  
 248. Westbrook J. H., Wood D. L., *неопубликованные данные; цитируются в [1]*.  
 249. Westbrook J. H., *General Electric Research Lab. Report 61-RL-2833M 250\**.  
 Ewing R. H., *Acta Met.*, **19**, 1359 (1971).

## ДИФФУЗИЯ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

## 4.1. Экспериментальные методы

Принято считать, что, как правило, в металлах диффузия по границам зерен происходит быстрее, чем в совершенной решетке. Самая ранняя литература по этому вопросу была рассмотрена Меллом [1]. Исчерпывающие обзоры более поздних работ по диффузии вдоль межзеренных границ были опубликованы Амелинском и Декейзером [2], Шьюмоном [3], Леклером [4], Маклином [5] и Вейнбергом [6].

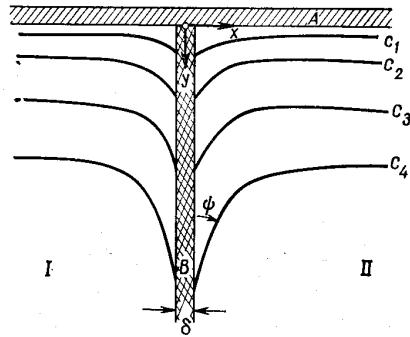
Первая проблема, с которой приходится иметь дело при рассмотрении диффузии по границам зерен, это измерение коэффициента пограничной диффузии  $D$ . Поскольку межзеренные границы не могут существовать иначе, чем в виде областей, заключенных между двумя кристаллами, ясно, что коэффициент пограничной диффузии нельзя измерить на образце, состоящем только из «границы». Следовательно, необходимо найти какие-либо способы для расчета величины  $D\delta^1$  из измерений, проводимых на образцах, содержащих одну или несколько межзеренных границ.

Чтобы определить величину коэффициента пограничной диффузии, обычно проводят эксперименты следующего типа (фиг. 4.1). На поверхность бикристалла (состоящего из кристаллов I и II), в котором имеется межзеренная граница  $B$ , перпендикулярная поверхности, осаждается слой диффундирующего материала  $A$ . После диффузионного отжига распределение концентраций диффузанта в образце обычно имеет вид, показанный на фиг. 4.1. Для определения коэффициентов диффузии по границам зерен используются измерения четырех типов: 1) измерения глубины проникновения: измеряется расстояние  $y$  вдоль границы, на котором концентрация диффундирующего вещества достигает определенного значения (например,  $c_3$ ); 2) измерения углов: измеряется угол  $\psi$  между границей и линией, касательной к изоконцентрационному контуру; 3) кинетические измерения: фиксируется скорость продвижения вершины изоконцентрационного контура в функции угла  $\psi$  [7]; 4) методы послыного анализа: измеряется общее количество диффу-

<sup>1</sup>  $\delta$  — «толщина» границы. Как будет показано ниже, все до сих пор предложенные методы экспериментального исследования пограничной диффузии позволяют измерять только величину  $D\delta$ . Непосредственное измерение  $D$  в настоящее время невозможно.

занта в ряде тонких слоев, параллельных поверхности образца. Для снятия слоев можно использовать механические или химические методы. Недавно были разработаны химические методы [8], которые позволяют удалять слои толщиной 100 Å и меньше. Методика удаления чрезвычайно тонких слоев имеет очень важное значение, так как она позволяет проводить измерения при температурах, при которых доминирующим процессом является диффузия по границам зерен.

Величину диффузионной проницаемости межзеренных границ нельзя получить непосредственно из результатов этих измерений.



Фиг. 4.1. Линии постоянной концентрации ( $c_1, c_2, c_3, c_4$ ), соответствующие различной продолжительности процесса диффузии. Характерная форма линий обусловлена различной величиной коэффициентов диффузии в области границы  $B$  и в объеме кристаллов  $I$  и  $II$ .

Чтобы определить коэффициент пограничной диффузии, необходимо вывести соотношение между наблюдаемым распределением концентраций и диффузионной проницаемостью границы. Все до сих пор предложенные соотношения основываются на непрерывном приближении, и трудности, связанные с их применением, носят главным образом математический характер. Мы обсудим поэтому только основные принципы различных решений, читателей же, интересующихся деталями расчетов, отсылаем к оригинальным работам. Подробное рассмотрение этих вопросов (в том числе и сравнение различных расчетов) дается в обзорах и книгах Леклэра [9], Манери и Милфорда [10], Лемонье и Лакомба [11].

Во всех математических теориях пограничной диффузии [12—18] межзеренная граница рассматривается как однородная изотропная пластина толщиной  $\delta$ , внутри которой диффузия происходит согласно законам Фика. Далее принимается, что матрица имеет бесконечную протяженность и что начальная концентрация диффундирующего материала в теле матрицы равна нулю. Поперечными

изменениями (в направлении  $x$ ) концентрации в пластине (границе) пренебрегают и принимают, что коэффициент диффузии  $D$  в области границы выше коэффициента диффузии  $D'$  в решетке зерен по обе стороны от границы. Тогда проблема сводится к решению уравнений Фика для границы и для зерен при следующих граничных условиях: 1) изменение состава при переходе от границы к матрице происходит непрерывно и 2) концентрация на поверхности образца известна. За исключением Сузуоки [18], все авторы принимали граничное условие  $c = c_0$  при  $t \geq 0$  и  $y = 0$ . Это означает, что слой диффузанта осажден на поверхности и что происходит очень быстрая поверхностная диффузия. Тогда распределение концентраций  $c(x, y, t)$  в образце, имеющем границу, перпендикулярную поверхности, приближенно дается выражением [12]

$$c(x, y, t) = c_0 \exp\left(-\pi^{-1/4} \eta \beta^{-1/2}\right) \operatorname{erfc} \frac{1}{2} \xi, \quad (1)$$

а средняя концентрация  $\bar{c}$  в плоскости  $y = \text{const}$  — выражением

$$\bar{c} \sim \exp\left(-\pi^{-1/4} \eta \beta^{-1/2}\right). \quad (2)$$

В этих выражениях безразмерные параметры  $\eta$ ,  $\xi$  и  $\beta$  имеют вид

$$\eta = \frac{y}{(D't)^{1/2}}, \quad \xi = \frac{x - \frac{1}{2}\delta}{(D't)^{1/2}}, \quad \beta = \frac{D}{D'} \frac{1}{(D't)^{1/2}},$$

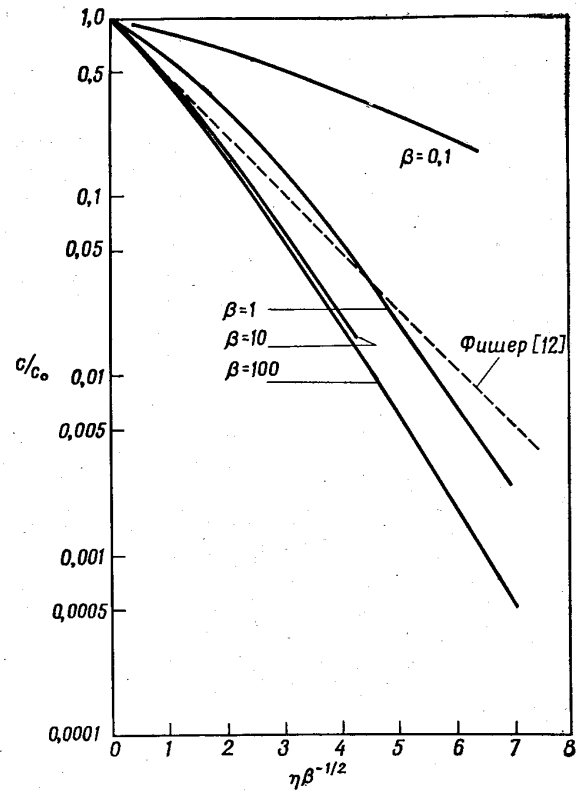
где  $x$  и  $y$  — координаты (фиг. 4.1);  $t$  — время;  $\delta$  — толщина области межзеренной границы;  $D'$  и  $D$  — коэффициенты диффузии в зернах и по межзеренной границе.

Уравнение (1) применимо только в том случае, если вклад прямой объемной диффузии пренебрежимо мал. Если это условие не выполняется, необходимо использовать более точное решение Уиппла [13] и Роу [17]:

$$c(x, y, t) = c_0 \operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} + \frac{c_0 \eta}{2\pi^{1/2}} \int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sigma-1}{\beta} + \xi\right) \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}}. \quad (3)$$

Средняя концентрация в плоскости  $y = \text{const}$  в этом случае определяется выражением

$$\bar{c} \sim \eta \int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \left\{ \frac{1}{\pi^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\sigma-1)^2}{2\beta}\right] - \frac{\sigma-1}{2\beta} \operatorname{erfc} \frac{\sigma-1}{2\beta} \right\} \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}}. \quad (4)$$



Фиг. 4.2. Зависимость относительной концентрации  $c/c_0$  диффундирующего материала в области межзеренной границы от величины  $\eta\beta^{-1/2}$  (значение параметров  $\eta$  и  $\beta$  см. в тексте) [4]. Сплошные линии отвечают решению Уиппла; штриховая линия представляет решение Фишера.

Первый член в уравнении (4) дает вклад прямой объемной диффузии, второй — вклад диффузии через границы зерен. Уиппл вывел некоторые асимптотические формы уравнения (2), которые справедливы в особых условиях.

Если измеряется глубина проникновения вдоль границы [метод (1)], важное значение приобретает характер изменения концентрации при  $x = 0$ . На фиг. 4.2 показаны существенные различия между решениями Фишера [12] и Уиппла [13], а также условия, при которых приближенное решение Фишера может быть применено с разумной точностью. Отношение  $c/c_0$  — это относительная

концентрация в плоскости границы ( $x = 0$ ). Штриховая линия соответствует решению Фишера, сплошные линии представляют точные решения Уиппла [уравнение (4)]. Из фиг. 4.2 видно, что решение Фишера можно использовать при больших  $\beta$  и относительно малых значениях  $\eta\beta^{-1/2}$ , т. е. при малых временах диффузии. Во всех остальных случаях уравнение Фишера приводит к заниженным значениям  $D\delta$ . Леклэр [9] показал, что этот эффект не так важен при расчете  $D$  из-за неопределенности величины  $\delta$ , но может быть очень важен для оценки энергии активации пограничной диффузии. Леклэр [9] показал, что произведение  $D\delta$ , получаемое из уравнения (2), всегда меньше истинной величины. Например, при  $\eta\beta^{-1/2} \approx 5$  значения  $D\delta$ , рассчитанные по уравнению Фишера, меньше истинной величины  $D\delta$  приблизительно в три раза. В результате, если  $\beta$  в процессе эксперимента падает значительно ниже 10, можно получить anomalously высокие значения энергии активации. Более подробное обсуждение применимости уравнений (2) и (4) можно найти в [9].

Применение методов измерения коэффициентов диффузии второй и третьей групп (стр. 127) требует знания соотношения между  $\psi$  и концентрацией. Такие соотношения были выведены как для приближения Фишера [19], так и для решения Уиппла [13, 20]. Можно показать [9], что значения коэффициентов пограничной диффузии, получаемые из измерений углов, при использовании обоих решений в большинстве случаев различаются не больше, чем в три раза.

Рассмотрим теперь другие уравнения, предложенные для расчета  $D$  на основании экспериментов по диффузии вдоль границ зерен. В работе Левина и Маккалума [16] дается непосредственное решение дифференциальных уравнений Фика для средней концентрации  $\bar{c}$  в предположении, что производная  $\partial^2 c / \partial y^2$  пренебрежимо мала. Их расчеты подтверждают решение Уиппла при больших  $\beta$ . Борисов и Любова [14] рассчитывали  $\bar{c}$  для больших значений  $\beta$  несколько более строгим методом. Их результат подтверждает приближение Фишера; однако вместо  $\pi^{-1/4}$  они получили коэффициент 0,99. Во многих случаях это более хорошее приближение (см. [9, фиг. 6]). Их расчет применим, однако, только для случая низких значений  $\eta\beta^{-1/2}$ . Расчет Гегузина и др. [15] подтверждает асимптотическое решение Уиппла для  $\bar{c}$ , когда  $\beta$  велико. Расчет Сузуки [18] отличается по своим исходным предположениям от всех остальных расчетов тем, что в нем используются иные граничные условия. Автор принимает, что тонкий однородный слой диффундирующего материала осажден на поверхность в момент  $t = 0$  и что это теперь конечное количество материала диффундирует в образец, но при этом внутри слоя в направлениях, параллельных поверхности, диффузия совершенно отсутствует. Полученное им решение ана-

логично уравнению (3). Два его члена имеют несколько иной вид за счет поправок, соответствующих учету количества первоначально осажденного материала. Важный результат этого расчета состоит в том, что суммарные концентрации диффузанта на определенной глубине, полученные из расчетов Сузуоки и Уиппла, очень близки по величине. Это означает, что методы послойного анализа в обоих случаях должны давать одинаковый результат, из чего в свою очередь вытекает, что произведение  $D\delta$ , рассчитанное из экспериментов данного типа, почти не зависит от граничного условия, принятого при расчетах, в отличие от методов, в которых измеряется глубина проникновения или угол у вершины изоконцентрационного контура. Независимость результата от математических допущений — важное преимущество методов послойного анализа.

Необходимо подчеркнуть, что ни одно из рассмотренных выше решений не позволит рассчитать абсолютную величину коэффициента пограничной диффузии  $D$ . Все решения дают произведение  $D\delta$ , где  $\delta$  — толщина области диффузии вдоль границ зерен не имеют большой физической ценности, если неизвестно значение величины  $\delta$ . Поэтому было предпринято несколько попыток получить информацию об этой величине. Фишеровская оценка [12] величины  $\delta$  в  $5 \text{ \AA}$  — это произвольное значение, соответствующее границе с однородной структурой, простирающейся в стороны на расстояние порядка 2 атомных диаметров. Маклин [5] предполагал, что величина  $\delta$  сильно зависит от ориентационного соотношения между зернами; он определял  $\delta$  как произведение межатомного расстояния на число таких расстояний между двумя точками идеального совпадения узлов соседних решеток. Хоффман и Тернбалл [21] рассматривали диффузионную проницаемость границ наклона на основе модели трубчатой диффузии. Их эксперименты указывают, что  $D\delta$  увеличивалось с увеличением угла наклона  $\theta$ . Поскольку при расчете принималось, что величина  $D$  постоянна, был сделан вывод, что, следовательно, величина  $\delta$  возрастает с увеличением угла наклона зерен. Машинные расчеты атомной структуры межзеренных границ [22, 23, 144] указывают, что представление границы в виде однородной пластины может быть слишком упрощенным.

Герцрикен и Дехтяр [24] предложили метод оценки  $D$ , который основывается на предположении (полученном экстраполяцией), что для многих металлов коэффициенты объемной и граничной диффузии становятся равными друг другу в точке плавления [24]. Используя это равенство, они получили значения  $\delta$  в интервале от  $10^3$  до  $10^4 \text{ \AA}$ . В свете недавних экспериментальных исследований, проведенных с помощью автоионной и электронной микроскопии, и теоретических расчетов [22, 23, 144] эти значения представляют собой очень завышенными. Более вероятно, что границы имеют тол-

щину порядка  $10 \text{ \AA}$  или даже меньше. Крайне большие значения толщины границ, полученные Герцрикеном и Дехтяром, возможно, обусловлены тем, что коэффициенты граничной и объемной диффузии вовсе не равны при температуре плавления, или тем, что при температурах, очень близких к температуре плавления, граничная диффузия имеет аномальный характер. В пользу второй из этих возможностей говорят результаты, сообщаемые в гл. 5, и наблюдения на пузырьковой модели межзеренной границы [25, 26]. Влияние температуры на поведение пузырьковой модели можно стимулировать колебанием пузырьковой «решетки». Если решетка колеблется, то «границы зерен» начинают утолщаться при «температурах», очень близких к «температуре плавления» решетки. Таким образом,  $\delta$  может зависеть от температуры сложным образом, и линейная экстраполяция, использованная Герцрикеном и Дехтяром, вероятно, недопустима. Об этом свидетельствуют и измерения коэффициентов граничной диффузии  $\text{Cr}^{51}$  в чистом хrome и сплавах  $\text{Cr} + 20 \text{ вес. \% Ni}$  и  $\text{Cr} + 44 \text{ вес. \% Ni}$  [27]. Наблюдалось, что при температурах, близких к точке плавления, происходит очень сильное увеличение диффузионной проницаемости границ. Причина этого эффекта точно не установлена, однако он ясно указывает на аномальный характер пограничной диффузии при высоких температурах.

При оценке результатов исследования диффузии элемента  $A$  (растворимого компонента) вдоль границы зерен в другом элементе  $B$  (растворителе) возникает еще одна трудность. Во всех решениях задачи о диффузии вдоль границы зерен принимается, что между границей и диффундирующими атомами отсутствует взаимодействие (это предположение подразумевается во всех расчетах, поскольку в них принимается, что концентрационный профиль в области зерен определяется единственно диффузией под действием градиента концентрации; если учитывать энергию связи между атомами растворенного компонента и границей, диффузия будет контролироваться не только градиентом концентрации, но и градиентом потенциала взаимодействия). Это предположение об исчезающе малом потенциале взаимодействия, несомненно, корректно в случае экспериментов по самодиффузии, однако при гетеродиффузии оно может не выполняться. Во многих системах «растворитель—растворенный компонент» имеет место сегрегация растворенного компонента на границах зерен; это указывает, что между границей и атомами примеси возникают силы взаимодействия (гл. 3). Проблема диффузии по границам зерен в кристаллах твердых растворов недавно [28] была рассмотрена на примере систем, в которых наблюдается пограничная сегрегация. Полученные в работе [28] результаты в целом аналогичны результатам исследований на материалах, в которых сегрегация отсутствует. Важное различие состоит в том, что коэффициент граничной диффузии во

всех уравнениях оказывается умноженным на коэффициент  $\alpha$ , который учитывает сегрегацию атомов растворенного компонента. Для слабо сегрегирующих компонентов  $\alpha \sim \exp(\Delta F/kT)$ , где  $\Delta F$  — энергия связи между границей и атомами сегрегирующего компонента. При расчетах, используемых в экспериментах по граничной диффузии в твердых растворах, коэффициент  $D\delta$  в уравнениях для чистых металлов должен быть заменен на  $D\delta \exp(\Delta F/kT)$ . Для расчета коэффициента диффузии в твердых растворах должны быть известны  $\delta$  и  $\Delta F$ . Поскольку  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ , мы получаем

$$D\delta = D_0 \exp[-(Q - \Delta U)/kT] \exp(\Delta S/k),$$

где  $Q$  — энергия активации процесса диффузии по границам зерен. Это означает, что, даже если  $Q$  постоянно, измеренная энергия активации граничной диффузии двух примесей будет различна, если их энергии связи не одинаковы. Может оказаться, что различная энергия связи будет влиять как на  $\delta$ , так и на кажущуюся энергию активации граничной диффузии примеси ( $Q - \Delta U$ ). Изменение  $\delta$  может быть обусловлено тем, что сегрегирующие атомы растворенного компонента могут «закупоривать» каналы высокой диффузионной проницаемости, существовавшие в границе, в результате чего будет уменьшаться эффективное поперечное сечение путей ускоренной диффузии.

## 4.2. Экспериментальные результаты

### 4.2.1. Диффузия по границам зерен в чистых металлах

Обзор результатов экспериментального исследования диффузии вдоль межзеренных границ за последние годы можно найти в работах Маклина [5], Амелинка и Декейзера [2] и Вейнберга [6]. Чтобы получить информацию о механизме диффузии по межзеренным границам из экспериментальных данных, обычно проводят эксперименты двух родов: 1) исследуют анизотропию диффузии в плоскости границы для выбранного ориентационного соотношения между кристаллами; 2) определяют коэффициент граничной диффузии в функции ориентационного соотношения (например, в зависимости от угла разориентации зерен на границах наклона), используя определенное направление диффузии (например, параллельное оси наклона).

#### Анизотропия граничной диффузии

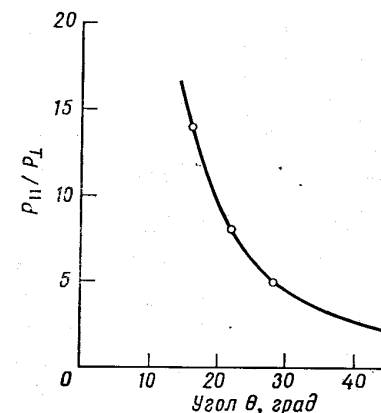
Наблюдения анизотропии граничной диффузии пролили свет на геометрию структуры межзеренных границ. Особенно важны в этом плане исследования анизотропии диффузии вдоль большеугловых границ наклона, так как они ограничивают число возмож-

ных моделей структуры межзеренных границ теми моделями, которые совместимы с наблюдаемой анизотропией.

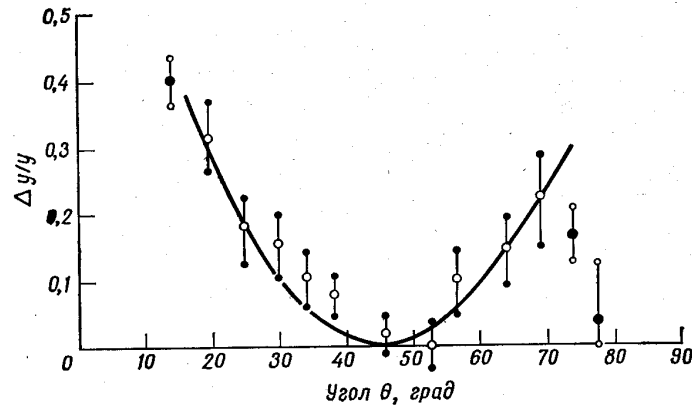
Хоффман и Тернбалл [21, 29] исследовали самодиффузию  $\text{Ag}^{110}$  вдоль симметричных границ наклона [100] с малыми и большими углами наклона. Данные, полученные для большеугловых границ, суммированы на фиг. 4.3;  $P_{\parallel}$  и  $P_{\perp}$  — это диффузионные проницаемости границ в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси наклона в плоскости границы. Анизотропия диффузии плавно уменьшается с увеличением угла наклона, но все же сохраняется и в интервале больших углов наклона вплоть до максимального угла, равного  $45^\circ$ .

Результаты Хоффмана и Тернбалла были подтверждены [30] исследованиями диффузии в монокристаллах  $\text{Ag}$ , подвергнутых изгибу, после полигонизации. Проводились измерения диффузионной проницаемости в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси изгиба. При изгибе в кристалле возникают стенки краевых дислокаций [31]. В согласии с результатами Хоффмана и Тернбалла обнаружена ускоренная диффузия главным образом в направлении, параллельном оси изгиба.

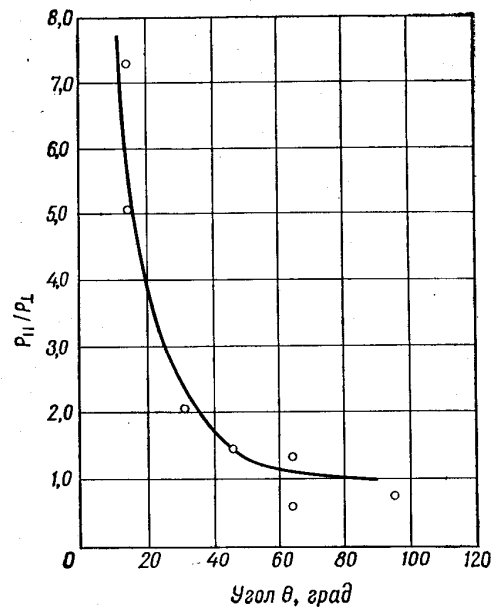
Аналогичные измерения были проведены Кулингом и Смоуховским [32]. Они изучали диффузию радиоактивного  $\text{Zn}$  вдоль границ наклона [100] в меди автордиографическим методом. Была измерена глубина проникновения цинка в направлениях, параллельном, перпендикулярном и расположенном под углом  $45^\circ$  к оси наклона в плоскости границы для нескольких углов наклона (фиг. 4.4). Наибольшая анизотропия была обнаружена в случае малых углов наклона. Затем она постепенно уменьшалась до меньших значений, но полностью не исчезала и в области больших углов наклона. Эти результаты хорошо согласуются с наблюдениями диффузии по границам наклона в свинце. Оккерсе и др. [33] исследовали самодиффузию в свинце вдоль 18-градусных границ наклона [110] и [112] в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси наклона. Граница располагалась симметрично между плоскостями (111) обоих зерен. В границах [110] наблюдалась только преимущественная диффузия в направлении, параллельном оси наклона, тогда как в границах [112] происходила силь-



Фиг. 4.3. Зависимость анизотропии пограничной диффузии ( $P_{\parallel}/P_{\perp}$ ) от угла разориентации зерен  $\theta$  в случае границ наклона [100] в серебре.  $T = 450^\circ \text{C}$  [29].



Фиг. 4.4. Анизотропия диффузии радиоактивного цинка вдоль границ [100] в меди;  $\Delta y/y = [y(0^\circ) - y(90^\circ)]/y(0^\circ)$ , где  $y$  — глубина проникновения в функции угла разориентации зерен  $\theta$  [32].



Фиг. 4.5. Зависимость анизотропии граничной диффузии ( $P_{||}/P_{\perp}$ ) от угла разориентации зерен  $\theta$  для границ наклона [110] в алюминии [48].

ная предпочтительная диффузия в направлении, параллельном оси наклона, и менее интенсивная диффузия в направлении, перпендикулярном оси наклона.

Ланге и Юриш [48] измеряли скорость диффузии вдоль границ наклона [110] в бикристаллах Al в направлениях, параллельном ( $P_{||}$ ) и перпендикулярном ( $P_{\perp}$ ) оси наклона в плоскости границы. При всех углах наклона диффузия была анизотропной. Наибольшая анизотропия наблюдалась при малых углах наклона (фиг. 4.5); с увеличением угла наклона она постепенно уменьшалась.

Модели, которые были предложены для объяснения наблюдаемой анизотропии диффузии вдоль межзеренных границ, будут рассмотрены в одном из следующих разделов.

*Влияние ориентационного соотношения на диффузию вдоль межзеренных границ*

Экспериментальные детали опубликованных до настоящего времени исследований по влиянию ориентационного соотношения на диффузионную проницаемость межзеренных границ собраны в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Условия экспериментов по исследованию влияния ориентационных параметров на диффузионную проницаемость границ

Материал (чистота, %)	Метод расчета $D\%$	Тип границ	Диффузант	Точность определения ориентации, °	Метод определения глубины проникновения	Литературный источник
Медь +3·10 <sup>-4</sup> Fe 6·10 <sup>-4</sup> Sb 1·10 <sup>-4</sup> Pb 7·10 <sup>-4</sup> Ni 1·10 <sup>-5</sup> Bi 1·10 <sup>-3</sup> Fe 5·10 <sup>-4</sup> Al	—	Границы наклона [100]	Ag	Первое измерение: <math>\pm 8</math>; второе измерение: >math>\pm 8</math>	Травление	[34]
Медь марки Westinghouse OHFC	По Уинп-лу	То же	Ag <sup>110</sup>	$\pm 4$	Авторадиография	[32]
Медь +5·10 <sup>-3</sup> Si 3·10 <sup>-3</sup> Fe 2·10 <sup>-3</sup> Zn 1·10 <sup>-4</sup> Ag 1·10 <sup>-4</sup> Co	То же	» »	Ni	—	Электронный микронзондовый анализ	[35]

Продолжение табл. 4.1

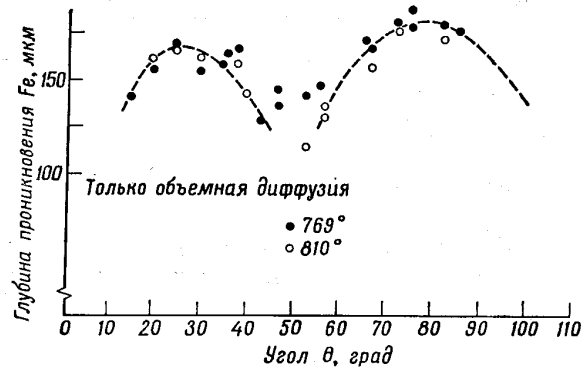
Материал (чистота, %)	Метод расчета $D_0$	Тип границ	Диффузانت	Точность определения ориентации	Метод определения глубины проникновения	Литературный источник
Медь 99,99	—	Границы наклона [110]	Ag	< 8	—	[36]
Медь «высокой чистоты» (вакуумплавленная)	По Фишеру (и по Уипплу)	Границы наклона [100]	Ni <sup>63</sup>	2—3 (6)	Авторадиография	[37]
Медь «высокой чистоты»	—	То же	Sb	—	То же	[38]
Медь	По Фишеру	» »	Zn	7—8	» »	[39, 40]
Никель 99,95		» »	Ni <sup>63</sup>	< 4	» »	[41]
Серебро 99,98	По Уипплу	» »	Ag	—	» »	[21, 29]
Серебро 99,999	По Фишеру (и по Уипплу)	Границы кручения [111], [110] и [100]	Ag <sup>110</sup>	≤ 1,25	» »	[42]
Свинец 99,999+	По Фишеру	Границы наклона [100]	Pb <sup>210</sup>	± 1	» »	[60]
Fe+3 Si +2·10 <sup>-2</sup> C 4·10 <sup>-2</sup> Mn 1·10 <sup>-2</sup> P 1,7·10 <sup>-2</sup> S 3,17 Si 0,12 Sn	По Уипплу	Границы наклона [110]	Fe <sup>55</sup>	< ± 5	» »	[43]

Ориентационная зависимость граничной диффузии может быть охарактеризована глубиной проникновения (для данного времени диффузии и данной температуры) диффундирующих атомов в образцы вдоль границы зерен. Все экспериментальные результаты ясно указывают, что глубина проникновения (и, следовательно, коэффициент граничной диффузии) есть функция ориентационного соотношения между зернами. Фиг. 4.6—4.8 демонстрируют эту корреляцию для некоторых границ наклона. Результаты, полученные при измерениях на границах кручения [100], [110] и [111] в серебре, показаны на фиг. 4.9. Повышенная граничная диффузия наблюдалась в границах наклона с разориентацией зерен больше 6° при 420°C и больше 16° при 470°C. При одинаковых разориентациях зерен диффузионная проницаемость границ кручения была на 10% меньше, чем границ наклона.

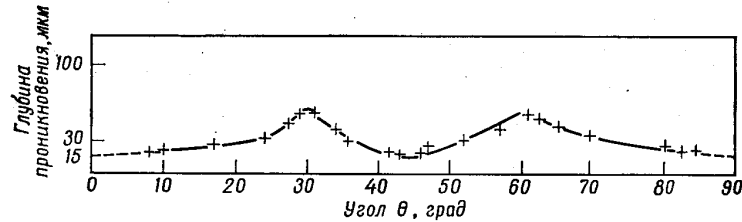
Эти данные согласуются с результатами, полученными многими другими авторами, указывающими, что проницаемость границ увеличивается с возрастанием угла наклона. Однако существование острых минимумов на кривых, показывающих зависимость диффузионной проницаемости от угла наклона, подтверждается не всегда. Минимумы были обнаружены в работах Смолуховского и др. [32, 43] (фиг. 4.6) и Архарова и Пеньгиной [36] (фиг. 4.7). Сходные результаты были получены в работе Юкавы и Синнота [38], которые измеряли глубину проникновения Вi вдоль симметричных границ наклона [100] в меди в направлении, параллельном оси наклона. Висмут осаждался на поверхности бикристаллов меди, перпендикулярно которой проходила граница наклона; диффузия проводилась в течение 12 ч при 649°C. Углы разориентации зерен в бикристаллах изменялись от 2 до 72°. В 2, 12, 15 и 72-градусных границах проникновение не наблюдалось. В 22, 25, 63 и 66-градусных границах глубина проникновения была меньше 1,25 мм. Во всех границах в интервале от 28 до 61° глубина проникновения изменялась от 2,5 до 500 мкм.

Границам, в случае которых на кривых диффузионной проницаемости наблюдались минимумы, во всех случаях соответствовали особые ориентационные соотношения (см. предыдущие главы). Например, при исследовании диффузии Вi вдоль границ наклона [100] в меди особые свойства были обнаружены для 22, 25, 63 и 72-градусных границ. Все четыре границы являются полукоррелентными (с высокой плотностью совпадающих узлов) или очень близкими к полукоррелентным (см. табл. 1.1 в гл. 1). Такой же вывод можно сделать из результатов, показанных на фиг. 4.6 (диффузия Fe в сплаве Fe + 3% Si). Положение обнаруженного минимума соответствует случаю, когда плоскостью контакта обоих зерен является плоскость (332). Этот результат говорит о том, что диффузионная проницаемость в случае полукоррелентных границ может быть меньше, чем в случае некоррелентных. Интерпретация

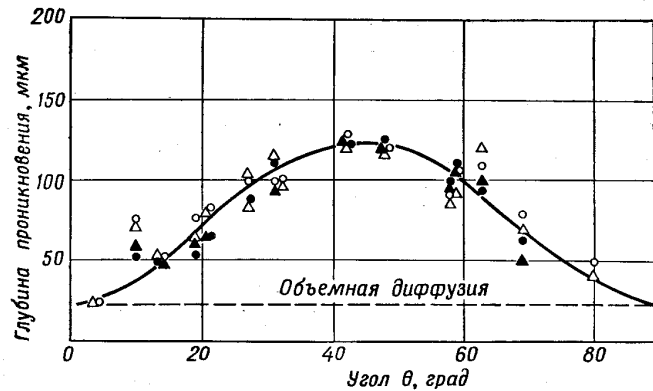




Фиг. 4.6. Глубина проникновения  $Fe^{55}$  вдоль границ наклона [110] в сплаве Fe + 3%Si в функции угла разориентации зерен  $\theta$  [32, 43].



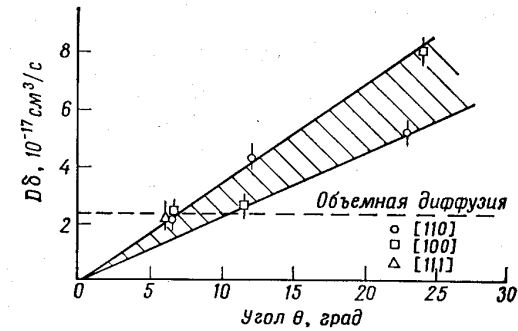
Фиг. 4.7. Глубина проникновения  $Ag^{110}$  вдоль границ наклона [110] в меди в функции угла разориентации зерен  $\theta$  [36].



Фиг. 4.8. Глубина проникновения  $Ni^{63}$  вдоль границ наклона [100] в бикристаллах никеля при  $1050^\circ C$  в функции угла разориентации кристаллов. Различные значки отвечают различным образцам [41].

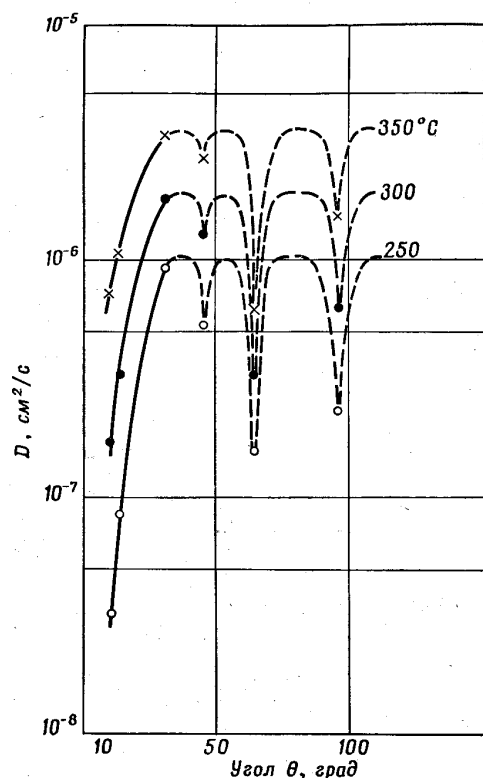
этих результатов в свете моделей межзеренных границ будет дана в разд. 4.3.

Имеется некоторое противоречие между результатами, полученными Смолуховским и др. [32, 39] и Лавом и Шьюмоном [42], с одной стороны, Тернбаллом и Хоффманом [21], Хендриксоном и Мачлином [30] и Крейдером и Бруггеманом [44] — с другой, относительно диффузии вдоль малоугловых границ. Смолуховский и др. [39, 40] и Лав и Шьюмон [42] нашли, что индивидуальные дислокации, присутствующие в границах с относительно малыми



Фиг. 4.9. Диффузионная проницаемость  $D\delta$  различных границ кручения в серебре при  $420^\circ C$  в функции угла разориентации зерен  $\theta$  [42].

углами наклона, не вызывают усиления граничной диффузии. Хоффман и Тернбалл [29] наблюдали повышенную граничную диффузию при всех углах наклона. Можно предложить несколько объяснений этого противоречия. Зависимость диффузионной проницаемости границ от угла наклона зерен может быть более сильно выраженной, если диффундирующие атомы отличаются от атомов хозяйской решетки; или можно предположить, что границы, использованные Смолуховским с соавторами, не были ориентированы достаточно точно, так что небольшие различия в граничной и объемной диффузии авторы могли просто не заметить. Сильный аргумент в пользу существования минимумов на кривых зависимости коэффициента пограничной диффузии от ориентационного соотношения между зернами дают недавние исследования диффузии вдоль границ наклона [110] в бикристаллах Al [48] с содержанием примесей  $< 0,002\%$ . Полученная ориентационная зависимость показана на фиг. 4.10. Определение концентрационного профиля производилось методом снятия слоев. Расчет  $D$  проводился по уравнению Уиппла в предположении постоянной толщины межзеренной границы, равной  $5 \text{ \AA}$ . Из фиг. 4.10 видно, что наблюдаемые минимумы можно приблизительно соотнести с углами наклона зерен,



Фиг. 4.10. Зависимость коэффициента граничной диффузии  $D$  для границ наклона  $[110]$  в алюминии от угла разориентации зерен  $\theta$ . Толщина приграничной области  $\delta$  принята постоянной (5 Å) [48].

отвечающими высокой плотности совпадающих узлов. Несовпадение положения наблюдаемых минимумов с точными значениями углов, отвечающих «особым» ориентационным соотношениям между зернами, может быть обусловлено тем, что во всех случаях ось наклона бикристалла отклонялась от направления  $[110]$  кристаллов на угол от 5 до  $11^\circ$ .

Косвенные свидетельства зависимости диффузионной проницаемости межзеренных границ от взаимной ориентации зерен были получены в экспериментах по исследованию процессов выделения. Форсайт и др. [45] предположили существование корреляции между толщиной области непрерывного выделения, образующейся на гра-

ницах зерен, и ориентационным соотношением между зернами. Это предположение было основано на том, что в поликристаллическом образце толщина непрерывных выделений не была одинаковой на всех границах. Далее, в тех случаях, когда на границе оканчивалась когерентная двойниковая граница, наблюдалось резкое изменение толщины осадка. Эти наблюдения были подтверждены другими авторами, исследовавшими сплавы Cu — Be [46, 47], Zn — 2% Cu [49], Al — Cu [50] и Cu — Ni — Mn и Cu — Be [51] (в последних двух системах ось волокон совпадала с  $[100]$ ). В последних сплавах было найдено, что толщина непрерывных пограничных выделений (образующих ячеистую структуру) в плоскости, перпендикулярной общей оси всех зерен  $[100]$ , зависела от ориентационного соотношения между соседними зернами. Этот эффект был приписан различиям в скорости зародышеобразования на разных границах. Однако более вероятным представляется, что наблюдаемый эффект обусловлен различиями диффузионной проницаемости разных границ [52], поскольку зарождение на границах зерен в этих системах происходит до тех пор, пока граница не покрывается ядрами выделений, после чего образование зародышей прекращается и дальнейший рост ядер дает пластину выделения, которая постепенно утолщается. Согласно теории Тернбалла [53], механизм, с помощью которого выделения продвигаются в другие зерна, — это диффузия сегрегировавшего материала вдоль границ, которая «подметает» невыделившийся материал впереди зерна. Следовательно, скорость роста выделений должна быть пропорциональна коэффициенту диффузии вдоль границ. Результаты Тернбалла и Хоффмана [21] показали, что диффузионная проницаемость границ ( $D\delta$ ) в направлении, параллельном оси наклона, может быть описана выражением

$$D\delta = \text{const} \cdot \sin(\theta/2),$$

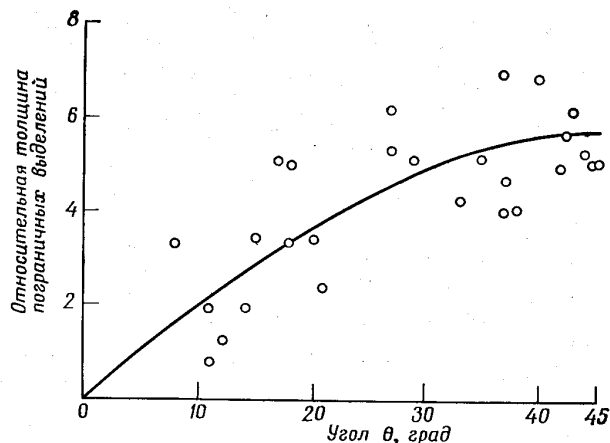
где  $\theta$  — угол разориентации соседних зерен.

На фиг. 4.11 показана зависимость толщины выделений на границах зерен от угла разориентации зерен, по данным Груля и Амманна [51]. Эти данные сравниваются с синусоидой  $\sin(\theta/2)$ . Довольно хорошее согласие между кривой и экспериментальными точками позволяет предполагать, что скорость выделения, возможно, контролируется диффузией по границам зерен. Другие результаты, которые свидетельствуют в пользу этой точки зрения, были получены при исследовании выделений на границах зерен в  $\beta$ -латуни [54] и образования аустенита на границах зерен в сплаве Fe — 1,55%Si [55].

Проникновение жидких металлов вдоль границ зерен в поликристаллах и связанные с этим эффектом процессы охрупчивания жидкими металлами стоят несколько в стороне от темы нашего обзора и поэтому не будут рассматриваться детально. Желающих

более близко ознакомиться с этими вопросами мы отсылаем к обзору Ростокера и др. [56]<sup>1</sup>. Мы же здесь обсудим только два эксперимента, которые указывают на связь между охрупчиванием жидкости металлами и структурой межзеренных границ.

Бишоп и др. [57, 58] измеряли глубину проникновения висмута вдоль 45-градусных границ наклона [100] в бикристаллах Ni (99,988 вес. %) в функции времени, температуры (в интервале



Фиг. 4.11. Относительная толщина области пограничных выделений в функции угла разориентации зерен  $\theta$  в сплаве Cu—Ni—Mn [51].

525—900° С) и ориентации границы. Результаты указывают, что процесс проникновения контролируется диффузией и характеризуется анизотропией. Скорость проникновения в направлении, параллельном оси наклона, заметно выше, чем в перпендикулярном направлении. Было найдено, что анизотропия скорости проникновения зависит от ориентации границы; это свидетельствует о том, что большеугловые межзеренные границы имеют определенную структуру, которая изменяется закономерно при изменении ориентации границы. Аналогичные результаты были получены при исследовании проникновения Вi вдоль границ наклона [100] в меди [38] и Li вдоль границ наклона в ниобии, содержащем кислород [59]. Результаты последних экспериментов представляют особый интерес, так как они проливают свет на роль примесных атомов в процессе проникновения. Было найдено, что необходимым условием проникновения Li в Nb было присутствие кислорода,

<sup>1</sup> См. также [145\*].— Прим. перев.

сегрегировавшего на границах. Сегрегация кислорода была обнаружена методом извлекающих реплик, а также с помощью масс-спектрологии с искровым источником (гл. 3). Масс-спектрологические измерения указывали, что сегрегация кислорода в слое толщиной 25 мкм на 33-градусной границе наклона [110] в Nb, содержащем 0,15% O<sub>2</sub>, доходила до 0,84%.

#### Температурная зависимость диффузии по границам зерен

Чтобы полностью описать диффузию по границам зерен (в чистых металлах), необходимо знать зависимость коэффициента диффузии от температуры, ориентационного соотношения между зернами, ориентации границы и направления диффузии в плоскости границы. Результаты проведенных до настоящего времени экспериментов позволяют предполагать, что температурная зависимость пограничной диффузии может быть охарактеризована в хорошем приближении одной энергией активации  $Q$  и предэкспоненциальным множителем  $D_0$ . Следовательно, необходимо знать  $Q$  и  $D_0$  в функции перечисленных выше геометрических параметров. В настоящее время данные по температурной зависимости диффузионной проницаемости границ для различных ориентаций границ или направлений диффузии в плоскости границы практически отсутствуют.

Измерения, связывающие энергию активации процесса пограничной диффузии с ориентацией границы, по-видимому, проводились только для случая границ чистого наклона и чистого кручения. Хоффман и Тернбалл [21] нашли, что в границах чистого наклона при углах разориентации зерен  $\theta \leq 28^\circ$  температурная зависимость коэффициента пограничной диффузии (для самодиффузии Ag<sup>110</sup>) может быть адекватно описана выражением

$$D = 0,14 \exp\left(-\frac{19700}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{с}.$$

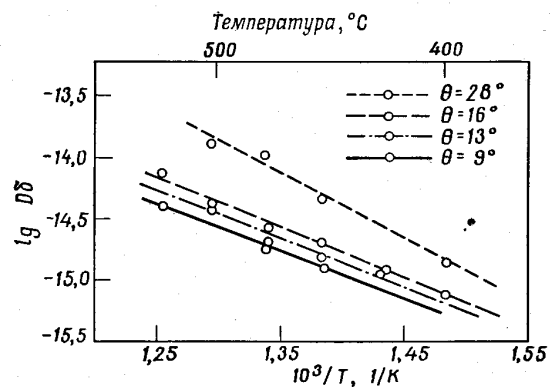
Лав и Шьюмон [42] на основании исследования самодиффузии Ag<sup>110</sup> вдоль границ чистого кручения в серебре получили для коэффициента диффузии выражение

$$D = 0,0032 \exp\left(-\frac{18000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{с}.$$

Следовательно, энергия активации граничной диффузии в случае границ кручения несколько меньше, чем для границ наклона. Правда, неизвестно, насколько значительно это различие, поскольку данные для границ кручения получены на основании графика  $\ln D(1/T)$ , построенного всего по двум точкам. Однако различие в величине предэкспоненциального множителя реально: даже если

линию для границы кручения на диаграмме  $\ln D(1/T)$  заменить линией с наклоном, соответствующим границе наклона, все равно оно остается большим. Объяснение этого эффекта будет дано в разделе, посвященном теоретическим аспектам диффузии вдоль межзеренных границ.

Аналогичные измерения диффузионной проницаемости для границ наклона и кручения с осями [100] в Pb (диффузант  $Pb^{210}$ )



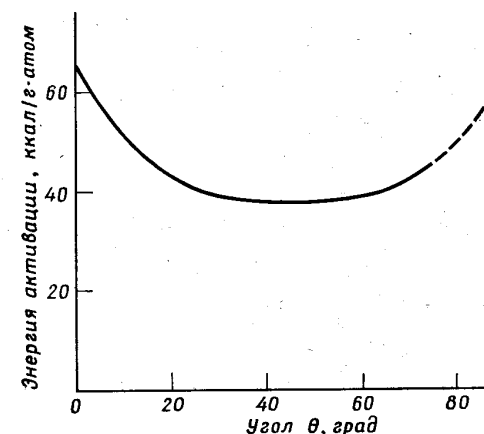
Фиг. 4.12. Температурная зависимость диффузионной проницаемости границ наклона [100] в серебре. Различные прямые отвечают разным углам разориентации зерен  $\theta$  [21].

были выполнены Старком и Уптегровом [60]. Угол разориентации зерен (в случае границ и наклона, и кручения) равнялся  $10 \pm 1^\circ$ . Измерения проводились на свинце высокой чистоты (99,999%). В противоречие с рассмотренными выше данными Старк и Уптегров получили для обеих границ приблизительно одну и ту же энергию активации (табл. 4.2) и приблизительно одинаковый предэкспоненциальный множитель. Объяснение этого расхождения пока еще отсутствует.

Теперь мы обсудим экспериментальные данные по ориентационным соотношениям между зернами. Фиг. 4.12 показывает изменение  $D\delta$  в функции температуры для различных углов разориентации зерен ( $D$  — коэффициент граничной диффузии  $Ag^{110}$  для границ наклона [100] в Ag,  $\delta$  — толщина границы) [21]. Видно, что наклон полученных линий приблизительно одинаков для углов разориентации  $9^\circ \leq \theta \leq 16^\circ$ , но возрастает с дальнейшим увеличением  $\theta$ . Поскольку наклон этих линий пропорционален энергии активации граничной диффузии (если величина  $\delta$  принимается независимой от температуры), результаты указывают, что энергия

активации самодиффузии в границах наклона [100] возрастает при переходе от малоугловых к большеугловым границам.

Результаты, противоречащие данным наблюдениям, были получены Юкавой и Синноттом [37] и Уптегровом и Синноттом [41] при исследовании диффузии  $Ni^{63}$  вдоль границ наклона [100] в



Фиг. 4.13. Энергия активации процесса пограничной диффузии  $Ni^{63}$  в меди в функции угла разориентации зерен  $\theta$  [37].

Cu и Ni, а также Старком и Уптегровом [60] для случая диффузии  $Pb^{210}$  вдоль границ наклона [100] в свинце (см., например, табл. 4.2). Юкава и Синнотт [37] наблюдали, что вначале энергия активации граничной диффузии с увеличением угла разориентации зерен падает (фиг. 4.13), но для углов больше  $20^\circ$  остается приблизительно постоянной. Очень сходные результаты [41] были получены при исследовании самодиффузии  $Ni^{63}$  (фиг. 4.14). Сильное изменение  $Q$  наблюдалось только для углов  $\theta < 20^\circ$ . Факт уменьшения  $Q$  при переходе от малоугловых к большеугловым границам находится в согласии с данными по самодиффузии [60] (табл. 4.2).

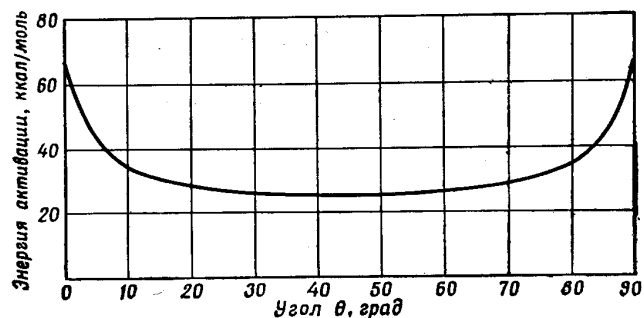
Леклэр [9] предпринял попытку выяснить причины расхождения между результатами Тернбалла и Хоффмана [21] и Синнотта и др. Он пересмотрел данные по диффузии  $Ni^{63}$  по границам зерен в Cu и Ni. Синнотт и др. использовали для расчета  $Q$  уравнение Фишера. Леклэр нашел, что экспериментальные условия были таковы, что, хотя  $\beta$  (см. первый разд. данной главы) было велико при самых низких температурах, оно становилось меньше 10 при более высоких температурах, а при самых высоких из использо-

Таблица 4.2

Зависимость энергии активации  $Q$  процесса самодиффузии  $Pb^{210}$  вдоль границ наклона [100] в свинце от угла разориентации зерен  $\theta$

$\theta, ^\circ$	$Q, \text{ ккал/г-атом}$
30	$4,7 \pm 0,41$
20	$4,10 \pm 0,84$
14	$5,75 \pm 1,86$
10	$9,12 \pm 2,88$
$10^1$	$8,00 \pm 2,56$

<sup>1</sup> Граница кручения [100].



Фиг. 4.14. Энергия активации процесса пограничной самодиффузии  $Ni^{63}$  в функции угла разориентации зерен  $\theta$  [41].

ванных температур было даже меньше 1. Эта тенденция была наиболее заметной в случае малоугловых границ. Перерасчет данных Синнотта для  $Q$  с использованием уравнения Уиппла привел к значениям  $Q$  для малоугловых границ, которые были меньше опубликованных. Следовательно, не исключено, что  $Q$  почти не зависит от угла разориентации. Однако эти аргументы, по-видимому, неприменимы к измерениям на свинце, поскольку допущения, лежащие в основе приближения Фишера, в этих экспериментах выполняются.

Значительное количество данных было, кроме того, опубликовано по измерениям коэффициентов граничной диффузии вдоль границ произвольной ориентации. Результаты этих измерений суммированы в табл. 4.3а и 4.3б.

Таблица 4.3а

Параметры граничной самодиффузии для большеугловых границ

Элемент	$D_0, \text{ см}^2/\text{с}$	$Q, \text{ ккал/г-атом}$	Литературный источник
Ag	$3 \cdot 10^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-1}$	20,2—21,5	[61]
	$2,4 \cdot 10^{-2}$	20,3	[62]
	—	20	[63]
	$6,3 \cdot 10^{-2}$	18,9	[64]
	$3 \cdot 10^{-3}$	18	[42]
Cd	1,0	13	[65]
Co	4	39	[66]
Cr	—	46	[67]
$\gamma$ -Fe	1	40	[68]
	$2 \cdot 10^{-4}$	30,6	[69]
	$5,2 \cdot 10^{-3}$	25	[70]
	3—5	39	[71]
$\gamma$ -Fe + 0,0018%B	$3 \cdot 10^{-1}$	48,3	[70]
$\gamma$ -Fe	1,5	38,0	[72]
$\alpha$ -Fe	1,2	33,4	[70]
	—	45	[73]
	13	40	[74]
	$1,4 \cdot 10^{-2}$	33,7	[75]
$\alpha$ -Fe + 0,0018%B	$7,8 \cdot 10^3$	53,1	[70]
	22,4	41,4	[72]
	—	40	[76]
Ni	$1,8 \cdot 10^{-2}$	26	[41]
	$10^{-2}$	26,6	[77]
	$7 \cdot 10^{-3}$	27,4	[78]
	1,75	28,2	[79]
Pb	1,6	15,7	[33,80]
	—	4,7	[60]

Продолжение табл. 4.3а

Элемент	$D_0$ , см <sup>2</sup> /с	$Q$ , ккал/г·атом	Литературный источник
Sn	—	9,4	[67]
Sn + 0,9% Zn	$4,8 \cdot 10^{-1}$	11,5	[81]
Sn	$6 \cdot 10^{-2}$	9,55	[82]
Sb (99,9999%)	5,8	22—23,1	[83]
Sb (99,9%)	3,0	22,2	[83]
Te	$2,2 \cdot 10^{-1}$	20	[84]
$\gamma$ -U	$2 \cdot 10^2$	42,7	[85]
$\alpha$ -U	320	44,3	[86]
W	6,7	92	[44]
Zn	$2,2 \cdot 10^{-1}$ — $3,8 \cdot 10^{-1}$	12,3	[87]
	—	12,3	[88]

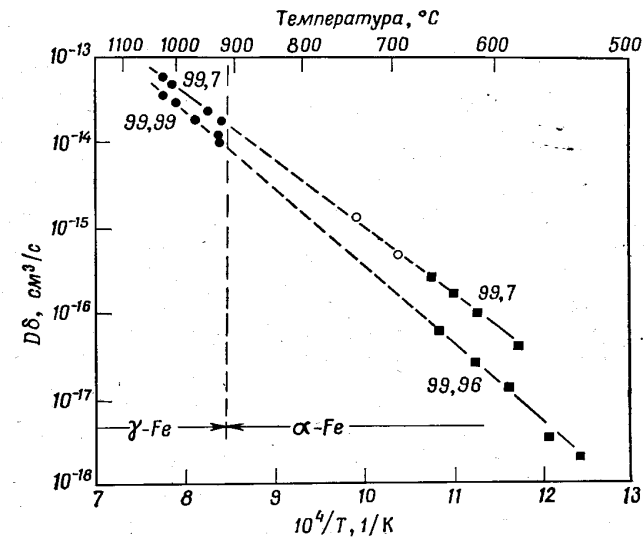
Таблица 4.3б

Параметры граничной гетеродиффузии для большеугловых границ

Растворитель	Диффузент	$D_0$ , см <sup>2</sup> /с	$Q$ , ккал/г·атом	Литературный источник
Cu	Ag	$3,1 \cdot 10^{-6}$	17,2	[89]
Cu (0,1% Ag)	Ag	$1,7 \cdot 10^{-6}$	17,05	[89]
Cu	Au	—	25	[90]
Cu	Ni	—	40,8	[37]
Co	Fe	$5,6 \cdot 10^{-2}$	31,3	[91]
$\alpha$ -Fe	Cr	$1,8 \cdot 10^3$	52	[92]
$\alpha$ -Fe	Co	2,2	41,5	[72]
$\alpha$ -Fe	Co	0,5	33,0	[93]
$\alpha$ -Fe	Ni	32,3	43,3	[72]
W	Th	0,37	90	[94]

## Влияние полиморфных превращений

Влияние полиморфных превращений на диффузию по границам зерен было исследовано только для случая  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения в железе. Измерения граничной диффузии проводились на поликристаллах армко-железа (99,7% Fe) и на железе чистотой 99,99%



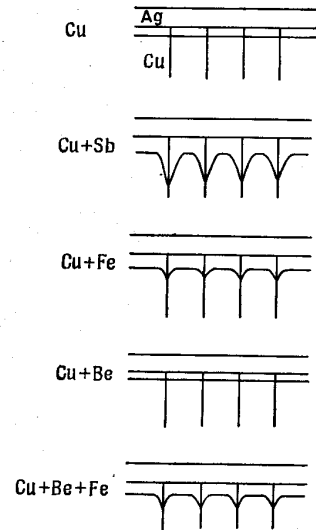
Фиг. 4.15. Номинальная скорость переноса  $D\delta$   $Fe^{59}$  вдоль межзеренных границ в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железе в функции температуры. Приведенные около графиков числа указывают чистоту использованного материала (в %). Кружки отвечают данным, полученным в работе [76], квадратики — в работе [71].

[71, 76]. Исследовалась самодиффузия  $Fe^{59}$ . Результаты измерений приведены на фиг. 4.15. Они демонстрируют относительно небольшое влияние содержания примесей. Однако в обоих материалах средний коэффициент граничной самодиффузии не изменяется во время превращения из г. ц. к.- в о. ц. к.-структуру. Этот результат особенно важен в связи с довольно сильным изменением коэффициента объемной самодиффузии при  $\alpha - \gamma$ -превращении (почти в 100 раз [95]). Поскольку измерения на отдельных границах не проводились, пока нельзя сказать, изменяется ли анизотропия диффузионной проницаемости границ при полиморфном превращении и если изменяется, то как сильно.

## 4.2.2. Диффузия по границам зерен в твердых растворах

*Влияние растворенного компонента на диффузионную проницаемость произвольно ориентированных границ*

Исследования диффузии вдоль границ зерен в твердых растворах показывают, что диффузионная проницаемость границ может сильно возрастать или уменьшаться под влиянием растворенного компонента. Очень большая работа в этой области была проделана Архаровым и Лакомбом и их сотрудниками. Были обнаружены четыре различных эффекта, обусловленные растворенным компонентом [96, 97]: 1) усиление как граничной, так и объемной диффузии (пример — диффузия Ag в меди, содержащей небольшие количества Sb или Mg); 2) усиление только граничной диффузии без воздействия на объемную диффузию (диффузия Ag в меди, содержащей небольшие количества Fe); 3) уменьшение объемной и усиление граничной диффузии (диффузия Ag в меди, содержащей Be и Fe); 4) уменьшение как объемной, так и граничной диффузии (диффузия Ag в меди, содержащей небольшие количества Ve).



Фиг. 4.16. Схема, иллюстрирующая влияние сегрегации примесей на форму диффузионного фронта при диффузии серебра в поликристаллические образцы меди [96, 97].

Небезынтересно указать на связь между сегрегацией на границах зерен и диффузией по границам зерен, вытекающую из табл. 4.4. Для многих перечисленных в табл. 4.4 систем «растворитель—растворенный компонент» сегрегация растворенного компонента на границах зерен<sup>1</sup> есть хорошо установленный факт. Например,

<sup>1</sup> Точнее было бы различать сегрегацию в области ядра границы (гл. 1) и сегрегацию в окружающей ядро решетке. Поскольку в настоящее время детальные наблюдения, позволяющие разделить эти два эффекта, отсутствуют, мы подразумеваем под сегрегацией «на границах зерен» суммарный эффект накопления атомов растворенного компонента в области границы, не уточняя точного местоположения этих атомов.

Таблица 4.4

Влияние третьего компонента на диффузию по границам зерен

Материал	Диффузонт	Третий компонент	Характер влияния третьего компонента на скорость диффузии	Литературный источник
Cu	Ag	Mg	Увеличивает	[89, 96]
		Fe	»	[97, 98]
		Cd	»	[99—102]
		Ag Sb	»	
Fe	Ag Fe <sup>1</sup>	Pd	Увеличивает	[103, 104]
		Mg	Не влияет	[105]
		Sn, Mo	Снижает	[106]
		Остаточные примеси	Увеличивает	[107]
	O N	Ni	Не влияет	[106]
		P	Увеличивает	[108]
		V	»	[109]
Cu	Ag Zn	Bi	Снижает	[96, 99, 102]
		Be	»	[110]
Cu—Zn	Zn	Sb	Увеличивает	[110]
Cu—Ni	O	Mg	Снижает	[111]
Ni	Fe <sup>1</sup>	Остаточные примеси	»	[112]
Sn	Sn <sup>1</sup>	Zn	»	[81, 82]
Al	Pb	Остаточные примеси	»	[113]
Zn	Zn <sup>1</sup>	Sn	»	[81]
Ag	Ag <sup>1</sup>	Tl	Увеличивает	[102]
		Cd	»	[114]
Cr	Cr <sup>1</sup>	Ni	Увеличивает	[27]



Продолжение табл. 4.4

Материал	Диффузонт	Третий компонент	Характер влияния третьего компонента на скорость диффузии	Литературный источник
Pb	Pb <sup>1</sup>	Tl	Снижает	[60]
		In	»	[60]
		Sn	»	[60]
MgO	O	Fe	Увеличивает	[115]

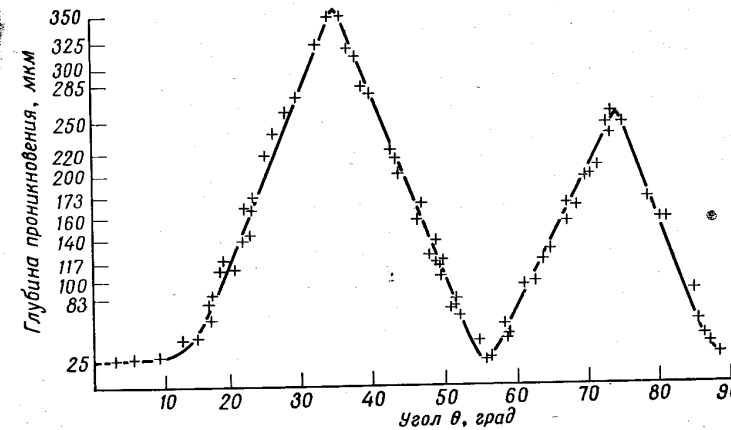
<sup>1</sup> Радиоактивный изотоп.

сегрегация Sb на границах зерен в меди была обнаружена с помощью оже-спектроскопии [116], по измерениям энергии границ [117], по данным испытаний на ударную прочность [118—120] и по зависимости периода решетки от величины зерна [121, 122]. Сегрегация Fe и Be на границах зерен в меди была обнаружена по измерениям периода решетки [121, 122] (гл. 3). Следующие три типа экспериментов указывают на сегрегацию фосфора на границах зерен в железе: измерения энергии межзеренных границ [123], метод химического травления и анализ поверхностей разлома с помощью меченых атомов [124—126] и измерения ударной прочности [124, 125, 127]. Прямые доказательства связи между изменением скорости граничной диффузии и сегрегацией растворенных компонентов на границах зерен были также получены для серебра, содержащего 1% Cd [114]. Было найдено, что коэффициент диффузии примесей в этом сплаве зависит от температуры предварительной термообработки. Этот результат может быть обусловлен неравновесными эффектами или сегрегацией Cd на границах зерен.

Особый случай представляет снижение диффузионной подвижности кислорода в границах зерен, наблюдаемое в кристаллах твердого раствора Ni—Cu, содержащего небольшие добавки Mg (табл. 4.4), поскольку диффузия кислорода вдоль границ зерен в этом сплаве связана с протеканием химической реакции. Атомы Mg, которые сегрегируют на границах зерен, реагируют с кислородом, диффундирующим внутрь кристалла, с образованием MgO. Слой MgO, образовавшийся на границах, действует как барьер для дальнейшей диффузии кислорода и снижает диффузионную проницаемость границ.

### Влияние ориентационного соотношения между зернами на диффузию по границам зерен в твердых растворах

В настоящее время известен только один эксперимент по влиянию ориентационного соотношения между зернами на диффузию по границам зерен в твердых растворах. Архаров и Пенъгина [98] исследовали проникновение Ag вдоль границ наклона [110] в чистой меди и в меди, содержащей 0,25% Sb (фиг. 4.17). Фиг. 4.17



Фиг. 4.17. Глубина проникновения серебра вдоль границ наклона [110] в сплаве меди с 0,25% сурьмы при 650°С в функции угла разориентации зерен [98].

и 4.7 ясно демонстрируют повышение скорости граничной диффузии в сплавах Cu—Sb по сравнению с чистой медью. Этот эффект можно объяснить на основе пограничной сегрегации Sb и обусловленного этим процессом изменения диффузионной проницаемости границ. В случае 56-градусной границы наклона [110] изменения проницаемости почти не наблюдалось; однако для 36- и 76-градусных границ оно было очень сильным. Это заставляет думать, что на 56-градусной границе сегрегация Sb была слабой, а на 36- и 76-градусных границах — сильной. В настоящее время ясное понимание причин усиления и замедления пограничной диффузии, обусловленных сегрегацией растворенных компонентов, еще отсутствует.

Влияние растворенных компонентов на величину  $Q$  и  $D_0$

Чтобы яснее понимать, каким образом влияют растворенные компоненты на микроскопический механизм диффузии по границам зерен, необходимо знать, как они влияют на величину предэкспоненциального множителя  $D_0$  и на энергию активации граничной диффузии  $Q$ . В настоящее время известно лишь несколько исследований этого рода.

Измерения энергии активации и величины предэкспоненциального множителя в случае диффузии Ag по границам зерен в твердых растворах Cu—Ag и в чистой меди в функции содержания серебра [89] указывают, что малые добавки серебра изменяют как  $D_0$ , так и  $Q$ . Поскольку измерения проводились на границах «произвольной» ориентации, никаких заключений о влиянии ориентационного соотношения на этот эффект сделать нельзя.

Аналогичный результат был получен при исследовании влияния растворенных компонентов на диффузию Zn в чистом олове (99,99%) [82] и в сплаве Sn + 0,5%Zn [81]. При введении 0,5% Zn величина  $D_0$  изменялась от  $6,44 \cdot 10^{-2}$  до  $0,48 \text{ см}^2/\text{с}$ , а энергия активации  $Q$  — от 9,55 до 11,5 ккал/г·атом.

Очень сильное изменение диффузионной проницаемости границ, обусловленное сегрегацией растворенных компонентов на границах зерен, было обнаружено в сплавах  $\alpha$ -Fe. Кинетика роста выделений внутреннего окисла указывает [108], что процессом, контролирующим скорость роста этих осадков, является диффузия кислорода через внутренние области зерен. Не обнаружено никаких доказательств ни предпочтительной диффузии кислорода вдоль межзеренных границ, ни уменьшения содержания кислорода вблизи границ. Однако добавление Mg или P к  $\alpha$ -Fe приводило к изменению механизма диффузии при температурах ниже 788°C, причем предпочтительной становилась диффузия по границам зерен. Это свидетельствует о том, что Mg или P очень сильно уменьшает энергию активации пограничной диффузии. Лакомб и др. [107, 112] провели количественные исследования влияния примесей (неизвестной природы) на самодиффузию по границам зерен в  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe и на диффузию Fe в Ni. Эти измерения указывают, что примеси влияют главным образом на величину предэкспоненциального множителя, а не на энергию активации процесса диффузии.

Влияние растворенных компонентов на диффузионную проницаемость границ зерен

В настоящее время, по-видимому, имеется всего два исследования диффузионной проницаемости границ, в которых измерения проводились во всем интервале составов двойной системы: это диффузия Zn и Sn в сплавах Sn—Zn [81]. Полученные данные суммированы в табл. 4.5 и 4.6.

Таблица 4.5

Параметры, характеризующие диффузию цинка в сплавах Sn—Zn

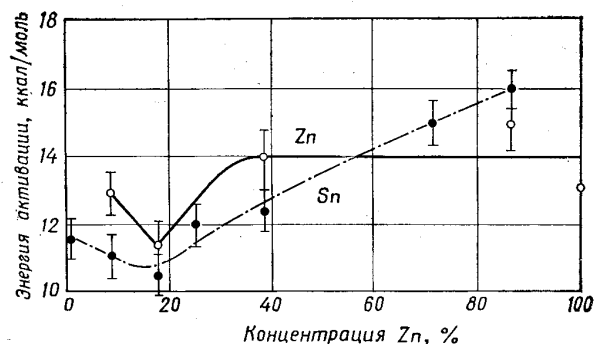
Концентрация Zn, ат. %	$D_0$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$Q$ , кал/г·атом	$Q/T_L$ , кал/(г·атом·К)	$D(T_L)$ , $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	$D_L(T_L)$ , $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
8,6	$16,2^{+11}_{-10}$	$12\,900 \pm 600$	26,4	2,6	3,0
18,1	$0,8^{+0,9}_{-0,6}$	$11\,300 \pm 850$	24,0	0,46	2,8
38,4	$8,0^{+7,2}_{-6,4}$	$13\,850 \pm 850$	24,1	4,0	4,0
86,0	$5,5^{+5,6}_{-5,0}$	$15\,000 \pm 900$	23,0	5,0	2,5
100	$0,11^{+0,13}_{-0,08}$	$13\,000 \pm 850$	18,8	0,95	1,8

Таблица 4.6

Параметры, характеризующие диффузию олова в сплавах Sn—Zn

Концентрация Zn, ат. %	$D_0$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$Q$ , кал/г·атом	$Q/T_L$ , кал/(г·атом·К)	$D(T_L)$ , $10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$	$D_L(T_L)$ , $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
0	$0,064^{+0,059}_{-0,049}$	$9,55 \pm 0,7$	18,9	2,5	2,0
0,9	$0,48^{+0,39}_{-0,38}$	$11,5 \pm 0,6$	23,0	50	1,7
8,6	$0,12^{+0,09}_{-0,08}$	$11,2 \pm 0,45$	22,8	1,2	2,0
18,1	$0,036^{+0,023}_{-0,020}$	$10,5 \pm 0,6$	22,3	0,5	2,1
24,3	$0,19^{+0,13}_{-0,11}$	$11,9 \pm 0,6$	22,9	2,1	2,7
38,4	$0,19^{+0,14}_{-0,12}$	$12,3 \pm 0,6$	21,5	4,5	3,2
68,5	$5,0^{+3,2}_{-2,6}$	$15,0 \pm 0,6$	23,7	20	3,7
86	$10,4^{+6,4}_{-5,0}$	$15,8 \pm 0,6$	24,3	50	2,2

Фиг. 4.18 иллюстрирует температурную зависимость энергии активации диффузии для обеих систем. Обе кривые имеют минимум вблизи эвтектической температуры. Это может быть обусловлено тем, что в эвтектических сплавах максимальной является доля границ между зернами Zn и Sn, что в свою очередь предполагает повышенную диффузионную проницаемость межфазных границ по сравнению с границами между зернами одного и того же состава.



Фиг. 4.18. Энергия активации процесса диффузии олова и цинка по границам зерен в сплавах олово—цинк в функции концентрации цинка [81].

ва. Этот вывод, однако, довольно спекулятивен, поскольку экспериментальные данные были рассчитаны исходя из предположения, что  $\delta$  имеет постоянную величину (5 Å) для всех составов и что пограничная сегрегация отсутствует как на межфазных, так и на межзеренных границах.

Интересно отметить, что  $Q$  и отношение  $Q/T_L$  ( $T_L$  — абсолютная температура ликвидуса) имеют приблизительно одинаковую величину для всех сплавов в обеих системах. В последних двух колонках табл. 4.5 и 4.6 приведены величины коэффициентов диффузии по границам зерен  $D(T_L)$  и коэффициентов диффузии в расплаве  $D_L(T_L)$  при температуре ликвидуса. Видно, что они близки по величине. Это говорит о том, что в первом приближении коэффициент граничной диффузии равен коэффициенту диффузии в жидкой фазе, экстраполированной к температуре ликвидуса. Это правило, однако, не выполняется сколько-нибудь точно в случае диффузии Sn в гетерогенных сплавах Sn—Zn. В этих сплавах скорость диффузии по границам зерен почти на порядок меньше, чем в расплаве. То же самое наблюдается в случае чистых металлов [81]. В чистом Zn оба коэффициента диффузии различаются меньше чем в два раза, но в Sn найдено расхождение на порядок. Это

может быть обусловлено различной электронной структурой этих металлов. Другой причиной может быть различная величина  $\delta$  в этих металлах.

Влияние растворенных компонентов на диффузионную проницаемость границ в ограниченном интервале составов исследовалось Аустиним и Ричардсом [35]. Они измеряли проникновение никеля вдоль 8, 22, 30 и 45-градусных границ наклона [100] в меди высокой чистоты (0,005% Fe, 0,003% Zn, 0,002% Si, 0,0001% Ag, 0,0001% Co). Процесс проникновения изучался с помощью метода электронно-зондового микроанализа. Диффузия проводилась при 750°C в течение различных периодов (от 10 до 240 ч). Если считать, что толщина границ  $\delta$  была постоянной для всех составов и всех ориентационных соотношений, тогда коэффициент диффузии Ni вдоль границ зерен в Cu зависит от концентрации. При низких концентрациях (меньше 3% Ni) коэффициент диффузии оказывается приблизительно постоянным в случае 45-градусных границ. Однако в случае меньших углов разориентации зерен (30 и 22°) величина коэффициента граничной диффузии уменьшалась при концентрациях никеля больше 0,5%. При концентрациях  $\leq 0,5\%$  величина коэффициента диффузии изменялась в соответствии с трубочной моделью граничной диффузии [21]. При концентрациях Ni выше 0,5% скорость пограничной диффузии быстро уменьшалась.

#### Влияние растворенных компонентов на величину $\delta$

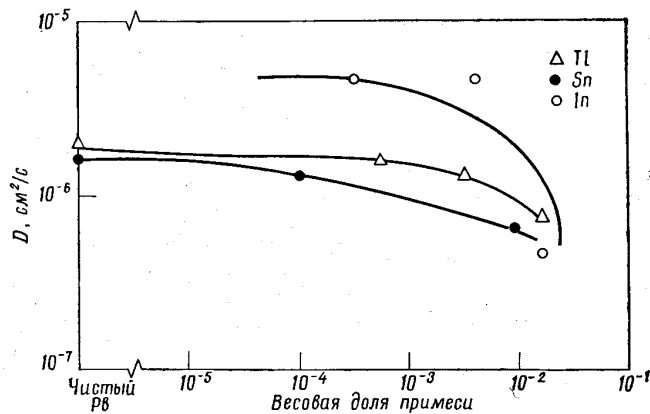
Как уже указывалось в первом разделе данной главы, измерения распределения концентраций в области границ зерен в экспериментах по граничной диффузии не позволяют определить непосредственно величину коэффициента пограничной диффузии: из этих экспериментов можно получить только произведение  $D\delta$ . Была сделана попытка оценить влияние растворенных атомов на величину как  $D$ , так и  $\delta$ , используя свинец (чистоты 99,9999%), содержащий небольшие количества (от  $10^{-4}$  до 1,5 вес. %) In, Tl и Sn [128]. Для этих сплавов были получены данные по самодиффузии  $Pb^{210}$  вдоль 30-градусных границ наклона [100] в направлении, параллельном оси наклона. Глубина проникновения определялась автордиографическим методом. Величина коэффициента пограничной диффузии рассчитывалась по методу Фишера в предположении постоянной толщины границы  $\delta = 10$  Å. Полученные энергии активации приведены в табл. 4.7.

Полученные значения коэффициентов диффузии (рассчитанные в предположении постоянной толщины границы) представлены на фиг. 4.19 в функции концентрации примесей.

Таблица 4.7

Энергия активации процесса граничной диффузии  
в сплавах Pb—Tl и Pb—Sn

Состав, вес. %		Энергия активации, ккал/г·атом
Tl	0	5,56 ± 0,26
	0,05	5,08 ± 0,33
	0,3	4,62 ± 0,81
	1,5	4,45 ± 0,72
Sn	0	5,36 ± 0,36
	0,01	4,64 ± 0,61
	0,10	4,95 ± 1,21
	0,9	4,93 ± 0,99



Фиг. 4.19. Влияние таллия, олова и индия на диффузию вдоль границ зерен в свинце при 202°С [128].

Как видно из табл. 4.7, объяснить наблюдаемое уменьшение коэффициента диффузии изменением энергии активации нельзя. Изменение величины предэкспоненциального множителя тоже, по-видимому, недостаточно велико, чтобы объяснить этот эффект. Причина изменения коэффициента диффузии, возможно, заключается в том, что растворенные атомы примеси сегрегируют на границах зерен таким образом, что заметно уменьшают число быстро диффундирующих атомов (или число дорожек повышенной диффузионной проницаемости), оставляя неизменной или слегка понижая энергию активации.

### 4.3. Механизмы диффузии по границам зерен

Тернбалл и Хоффман [21] предложили «трубочный» механизм диффузии по границам зерен. Их модель основана на хорошо разработанной дислокационной модели малоугловых границ. Если мы рассмотрим простую границу наклона, образованную равноотстоящими параллельными дислокациями с вектором Бюргерса  $b$ , то увидим, что угол разориентации  $\theta$  и расстояние между дислокациями связаны соотношением

$$d = \frac{b}{2} \arcsin \frac{\theta}{2}.$$

В этой модели принимается, что решетка между дислокациями деформирована, но остается относительно совершенной, и ее диффузионная проницаемость приблизительно такая же, как и совершенной решетки, тогда как ядра дислокаций (трубки) сильно разупорядочены и характеризуются более высоким коэффициентом диффузии  $D_b$ . Таким образом, авторы представляют межзеренную границу не в виде пластины однородной толщины с постоянным коэффициентом диффузии  $D$ , а в виде набора трубок с площадью поперечного сечения  $h^2$ , расположенных в одной плоскости на расстоянии  $d$  друг от друга. Для «эффективной диффузионной проницаемости»  $D\delta$  в направлении вдоль ядер дислокаций они дают следующее выражение:

$$D\delta = D_b \frac{h^2}{d} = 2D_b h^2 \sin \frac{\theta}{2} / b.$$

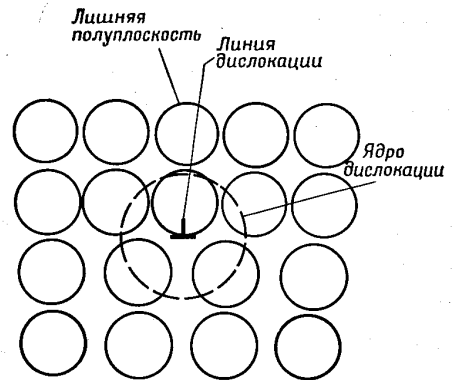
Если принять, что  $D_b$  описывается выражением вида

$$D_b = A \exp(Q/kT),$$

тогда, согласно этой трубочной модели,  $\partial \ln D_b / \partial (1/T)$  не изменится с  $\theta$ , и при данной температуре  $D\delta$  пропорционально  $\sin(\theta/2)$ . Оба соотношения были экспериментально подтверждены в опытах по диффузии вдоль межзеренных границ в Ag [21]. Для большеугловых границ трубочная модель неприменима, поскольку в большеугловых границах дислокации как таковые (т. е. в виде дислокационных ядер, разделенных деформированной, но относительно совершенной решеткой) не существуют.

Детальная атомистическая модель процесса диффузии по межзеренным границам в настоящее время еще отсутствует. Однако, поскольку как ядро межзеренной границы, так и ядро дислокации представляют собой сильно искаженные области решетки, вполне может быть, что основные механизмы диффузии в обоих случаях аналогичны. Поэтому имеет смысл кратко рассмотреть имеющиеся работы по механизмам диффузии в ядрах краевых и винтовых дис-

локаций<sup>1</sup>. Модели, объясняющие особенности процессов диффузии в ядрах дислокаций, были разработаны в ряде недавно вышедших работ [129—131]. Согласно Ляву [130], в связи с ускоренной диффузией вдоль краевых дислокаций необходимо рассмотреть два отдельных процесса: механизм некоррелированной диффузии «по междоузлиям» и механизм коррелированной диффузии «по вакансиям». Чтобы разобраться в этих механизмах, рас-



Фиг. 4.20. Схематическое изображение чисто краевой дислокации в простой кубической структуре. Штриховой линией очерчена область ядра дислокации [130].

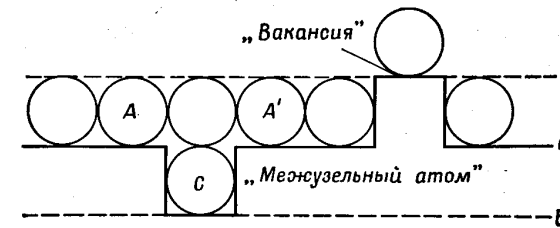
смотрим ядро дислокации в простой кубической решетке (фиг. 4.20). В случае краевой дислокации ядро дислокации можно определить [129] как последний (кристаллографический) ряд заполненных узлов лишней (вставленной) полуплоскости вместе с соседним параллельным ему рядом из вакантных узлов, в который эта полуплоскость будет прорастать при отрицательном переползании. (В этой модели подразумевается, что дислокация не расщеплена на частичные дислокации; в ней пренебрегается также и расщеплением ступенек. Эффекты расщепления будут рассмотрены ниже.)

Введем понятие «межузельный атом в ядре дислокации»<sup>2</sup> и определим его как атом, расположенный в вакантном ряду ядра (фиг. 4.21); под «вакансией в ядре дислокации» будем подразумевать пустой узел в заполненном ряду ядра. Если предположить, что обмен атомами с решеткой, окружающей ядро, происходит

<sup>1</sup> Процессы диффузии в ядрах краевых и винтовых дислокаций можно связать с диффузией вдоль границ наклона и кручения соответственно.

<sup>2</sup> Для удобства назовем его «межатомом» по аналогии с «адатомом» (адсорбированный атом). — Прим. перев.

сравнительно не часто (локальное равновесие по отношению к переползанию в любом направлении), тогда межатомы и вакансии в ядре будут возникать парами, а при контакте — взаимоуничтожаться. Из этой модели вытекает, что каждый раз, когда возникший в ядре межатом рекомбинирует с «чужой» вакансией (т. е. не с той, которая возникла одновременно с ним), в ядре дислокации будет возникать результирующий поток диффузии, направленный вдоль ядра. Когда межатом рекомбинирует с «родной» вакансией



Фиг. 4.21. Схема, иллюстрирующая понятия «межатом» и «вакансия» в ядре чисто краевой дислокации в простой кубической структуре [130]. Линии *a* и *b* отвечают границам ядра дислокации (см. фиг. 4.20); линия *c* проходит через центр ядра дислокации.

и если этот комплекс «вакансия—межатом» не участвовал в общем движении, поток диффузии не будет возникать. Следовательно, возникающий в ядре краевой дислокации поток диффузии связан с двумя процессами: движением межатомов и движением вакансий.

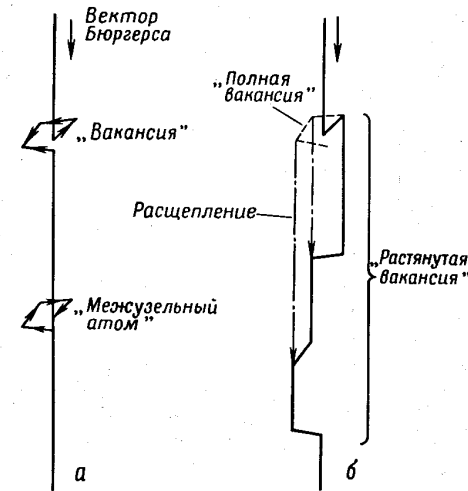
Если мы примем, что свободная энергия образования межатомов по крайней мере так же высока (вероятно, она выше), как и вакансии, тогда в среднем между двумя вакансиями в ядре дислокации будет не больше одного межатомов. Данный межатом не будет в среднем встречаться с другими межатомов на своем пути при диффузии вдоль ядра, и, следовательно, его движение будет некоррелированным. Аналогично движение самих вакансий также, по существу, процесс некоррелированный. Однако атомные перемещения, вызываемые движением вакансий, полностью коррелированы. Имеется всего один атомный ряд, в котором эта вакансия обладает высокой подвижностью, и прохождение вакансий вдоль этого ряда не оказывает влияния на последовательность расположения атомов в этом ряду.

Вевер и др. [131] рассчитали ту часть результирующего потока диффузии вдоль ядра краевой дислокации, которая обусловлена движением межатомов, в сравнении с долей, обусловленной движением вакансий. Они нашли, что механизм диффузии, связанный с движением межатомов, может быть важным в г.ц.к.-метал-

лах только в том случае, если они имеют очень высокую энергию дефектов упаковки (т. е. в них отсутствует расщепление дислокаций на частичные дислокации Шокли). Следовательно, в большинстве г.ц.к.-металлов диффузия вдоль ядер дислокаций, вероятно, происходит с помощью механизма, связанного с движением вакансий. В тех случаях, когда энергия дефектов упаковки имеет низкое значение, межатомы и вакансии в ядре дислокации, вероятно, будут по крайней мере частично «расщепленными». Расщепленные вакансии (межатомы) в ядре дислокации можно представить на основе модели «растянутых ступенек» (extended jogs) [132]. Для образования или движения одного растянутого дефекта требуется кооперативное перемещение целого ряда атомов (в первом приближении численно равное ширине дефекта упаковки, деленной на диаметр атома), и такое кооперативное движение указывает на то, что процесс диффузии вдоль ядер краевых дислокаций должен характеризоваться довольно большой отрицательной энтропией активации.

Обсуждение диффузии вдоль чисто винтовых дислокаций требует трехмерного представления дефектов в ядре дислокации. Следуя принятым выше обозначениям, точечный дефект в ядре винтовой дислокации можно представить как одновитковую спираль атомных размеров; «шаг» спирали будет положительным (относительно направления вектора Бюргерса) для вакансии и отрицательным для межатомы (фиг. 4.22,а). Факты образования спиральных дислокаций при конденсации точечных дефектов и взаимодействии скользящих ступенек (glissile jogs) [134] свидетельствуют о том, что, вероятно, может происходить расщепление этих «совершенных», или «полных», точечных дефектов вдоль оси винтовой дислокации, даже когда сама винтовая дислокация остается «полной» (фиг. 4.22,б). Движение таких расщепленных дефектов происходит путем хотя и незначительных по величине, но *кооперативных* смещений большого числа атомов. Это приводит, как и в случае диффузии вдоль растянутой краевой дислокации, к большой отрицательной энтропии и малой энергии активации. Кроме того, хотя присутствие единичного витка спирали можно отождествить с присутствием единичного точечного дефекта, невозможно идентифицировать тот конкретно точечный дефект, который дал расщепленную спираль. В частности, движение растянутой спирали, возможно, соответствует не движению отдельного атома вдоль ряда межузельных позиций, а движению некоторой последовательности атомов, смещающихся (по одному за раз) в область ядра дислокации по «стафетному» (interstitialcy) механизму. Следовательно, движение растянутой ступеньки не будет оказывать влияния на последовательность расположения атомов вдоль ядра дислокации и соответственно *поток* атомов будет отсутствовать.

Рассмотренная модель развита для случая диффузии вдоль ядер дислокаций в решетке. Проведенные недавно машинные расчеты структуры межзеренных границ [22, 23, 144] показали, что некоторые большеугловые границы имеют определенное число непрерывных «каналов», атомная конфигурация которых в какой-то степени сходна со структурой ядер дислокаций. Поэтому представляется вероятным, что диффузия вдоль границ наклона в на-

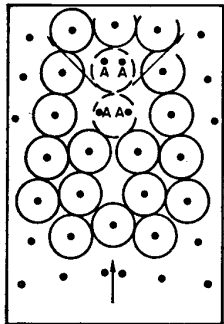


Фиг. 4.22. Схема, иллюстрирующая образование дефектов на полной чисто винтовой дислокации (а) и диссоциацию (расщепление) совершенных дефектов с образованием «растянутых» конфигураций (б) [130].

правлении, параллельном оси наклона, может происходить по механизму, аналогичному рассмотренному выше механизму диффузии вдоль ядра краевой дислокации. В пользу этого предположения говорят экспериментальные наблюдения [29], которые показали, что анизотропия диффузии по границам наклона плавно уменьшается по мере увеличения угла наклона (угла разориентации зерен), но сохраняется во всем интервале больших углов наклона. Если бы при переходе от малоугловых границ (с их трубочным механизмом диффузии) к большеугловым границам происходило изменение основного механизма диффузии, на графике зависимости степени анизотропии диффузии от угла наклона можно было бы ожидать появления разрывов (фиг. 4.3 — 4.5).

Структуры большеугловых границ наклона, полученные расчетным путем [22, 23, 144], ясно говорят о том, что свободный объ-

ем в некоторых границах наклона сосредоточивается в области каналов, проходящих параллельно оси наклона, т. е. для этих границ наклона следует ожидать анизотропии граничной диффузии. Далее, расчеты показывают, что число каналов и их поперечное сечение, а следовательно, и диффузионная проницаемость  $D\delta$  различны для различных границ. Этот результат находится в согласии с существованием минимумов диффузионной проницаемости



Фиг. 4.23. Образование «подвижных» атомов (штриховые кружки) в области границ зерен по Хейнесу и Смолуховскому [43]. Положение границы (86,6-градусной границы наклона [110]) показано вертикальной стрелкой.

(на графиках ориентационной зависимости граничной диффузии) при «особых» ориентационных соотношениях между зернами, а также с плавностью переходов между этими минимумами.

Довольно сходную модель предложили на несколько лет раньше Хейнес и Смолуховский [43], исходя из своих результатов по экспериментальному исследованию диффузии. Они рассмотрели (на основе модели жестких шаров) структуру межзеренных границ, соответствующих различным минимумам, наблюдаемым на графиках зависимости глубины проникновения диффузанта вдоль границы от угла разориентации зерен, и нашли четко выраженное различие в «рыхлости» различных границ. Они предположили, что именно это различие в рыхлости, пористости границ и обуславливает наблюдаемые различия в глубине проникновения. Эта идея объясняется более подробно на примере границы наклона [110] с углом наклона зерен  $86,6^\circ$  (фиг. 4.23). В этой грани-

це атомы  $A$  сдавлены соседями и имеют меньше половины нормального числа первых и вторых ближайших соседей. Поэтому предполагается, что вместо двух таких атомов остается один «подвижный» (mobile) атом, который не принадлежит ни к какому конкретно зерну. На фигуре такие «подвижные» атомы изображены в виде штриховых кружков. Некоторые из областей повышенной рыхлости, или каналов, слишком малы и не могут аккомодировать ни одного такого атома, располагающегося в местах несопряжения. Подсчитывая число подвижных атомов, Хейнес и Смолуховский нашли, что оно довольно хорошо коррелирует с глубиной проникновения Fe вдоль границ наклона в кристаллах Fe + 3%Si (фиг. 6).

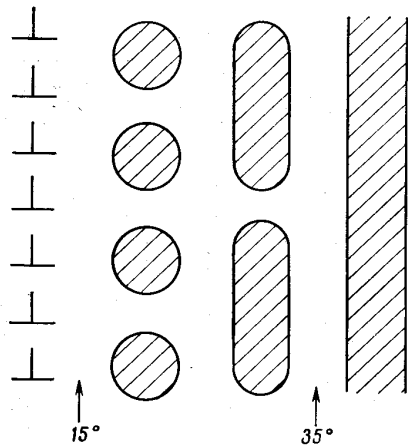
Из рассмотренных моделей диффузии вдоль межзеренных границ видно, что все они носят в значительной мере спекулятивный характер, хотя и представляется вполне вероятным, что по крайней мере в первом приближении они отражают действительную суть

этого явления. Для более глубокого проникновения в суть основных процессов пограничной диффузии могут быть использованы экспериментальные методы, подобные тем, которые были использованы для установления механизмов диффузии в совершенной решетке. В настоящее время имеется только одна экспериментальная работа подобного рода. Грэхэм [135] исследовал изотопный эффект при диффузии вдоль границ зерен в Fe при 729 и 1121°C. Полученные им результаты указывают, что коэффициент диффузии не зависит от массы диффундирующих атомов и что, следовательно, скорость процесса переноса в ядре границы не зависит от колебательной энергии диффундирующих атомов. Этот результат можно согласовать с механизмами диффузии, рассмотренными выше. Можно предположить, что скорость движения «вакансий» и «межатомов» вдоль канала в межзеренной границе (или вдоль ядра дислокации) не зависит сколько-нибудь существенно от энергии атома, который должен совершать перескок (например, перескок межатомов  $C$  на фиг. 4.21 из одной устойчивой позиции в следующую вдоль края экстраплоскости). Обычно принимается, что перескок происходит, когда атом накапливает энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера, отделяющего его от соседней устойчивой позиции. Однако можно предположить также, что перескок будет происходить, если по той или иной причине энергетический барьер исчезнет на короткое время. Это может случиться, например, если атом  $A$  или  $A'$  (фиг. 4.21) сместится вверх: в результате этого энергетический барьер для межатомов  $C$  понизится настолько, что последний сможет сместиться влево или вправо. В этом случае частота перескоков не является функцией массы диффундирующего атома и, следовательно, изотопный эффект наблюдаться не должен.

Смолуховский [136] и Ли [137] предложили модели пограничной диффузии, основанные на дислокационных моделях большеугловых межзеренных границ. Смолуховский [136] наблюдал, что глубина проникновения вдоль малоугловых границ наклона (с углом разориентации зерен меньше  $10^\circ$ ) не превышает глубины проникновения в объем зерен<sup>1</sup>. Однако при больших углах разориентации глубина проникновения вдоль границы быстро увеличивается. Чтобы объяснить это наблюдение, Смолуховский предложил модель структуры межзеренной границы, которая в какой-то мере подобна островковой модели Мотта (гл. 1) и дислокационной модели Ли. Он рассмотрел только случай границ наклона, хотя совершенно очевидно, что эта модель может быть распространена и на более сложные границы. При очень малых углах разориентации зерен межзеренная граница рассматривается в виде

<sup>1</sup> Возможно, этот результат объясняется лишь недостаточной разрешающей способностью использованного им метода исследования диффузии.

параллельного строя дислокаций, ядра которых действуют как дорожки повышенной диффузионной проницаемости. Однако поперечное сечение ядер дислокаций слишком мало и плотность дислокаций слишком низка, чтобы этим можно было объяснить заметное увеличение скорости диффузии в направлении, параллельном оси наклона. Предполагается, что, когда угол наклона превышает  $\sim 15^\circ$ , происходит «конденсация» отдельных групп дислокаций с образованием «больших» дислокаций, которые можно рассмат-



Фиг. 4.24. Изменения структуры границы, которые происходят при увеличении угла разориентации зерен согласно модели Смолуховского [136]. Заштрихованные участки соответствуют сильно искаженным областям, незаштрихованные — областям слабого искажения решетки (в которых не нарушается закон Гука).

ривать как «сверхдислокации» (фиг. 4.24). Благодаря этому «процессу конденсации» дислокаций увеличивается эффективное поперечное сечение межзеренной границы и, следовательно, наблюдается повышенная диффузионная проницаемость в плоскости границы. «Большие» дислокации все еще отделены друг от друга областями сравнительно неискаженной решетки. С увеличением угла наклона размер конденсированных дислокационных групп увеличивается. Образуются более протяженные области повышенной проницаемости. Все большая площадь границы состоит из сконденсировавшихся дислокаций, пока (при углах разориентации зерен больше  $35^\circ$ ) область структурного рассогласования не станет непрерывной. Этот процесс образования отдельных областей конденсации дислокаций и в конечном счете непрерывной об-

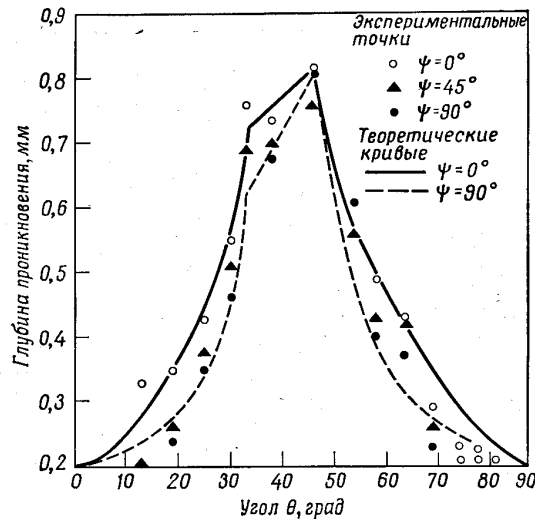
ласти рассогласования решеток почти совершенно аналогичен «слиянию» ядер дислокаций в модели Ли [137] (ср. фиг. 6.16, стр. 233). Граница, состоящая из сконденсировавшихся дислокационных ядер, разделенных областями почти совершенной решетки, сходна и с моделью Мотта, в которой граница состоит из областей хорошего и плохого сопряжения. Когда угол разориентации зерен превышает  $35^\circ$ , непрерывная область несоответствия охватывает всю границу (граница представляется в этом случае в виде изотропной пластины, имеющей «ядерную» структуру), и, следовательно, можно ожидать, что в таких границах диффузия будет изотропной. Это предсказание находится в явном противоречии с наблюдаемой экспериментально анизотропией граничной диффузии при любых углах наклона. Кроме того, предположение об образовании «сверхдислокаций» не подтверждается исследованиями, проведенными с помощью автоионной и электронной микроскопии, и измерениями энергии межзеренных границ.

Основная идея модели Ли заключается в представлении большеугловой межзеренной границы в виде плотного ряда дислокаций. Пока угол наклона мал, ядра дислокаций, образующих границу, мало отличаются от ядер изолированных дислокаций (фиг. 6.16). С увеличением угла разориентации зерен ядра дислокаций, образующих границу, начинают увеличиваться в размере и изменяются по форме: по мере того как начинает сказываться взаимное притяжение ядер, сечение их из кругового превращается в эллиптическое. При некотором критическом угле наклона ядра начинают касаться друг друга и после этого объединяются в непрерывную пластину, которую можно рассматривать как «ядро границы». В свете этой модели диффузию в направлении, параллельном дислокациям, в границах, отвечающих сравнительно небольшим углам разориентации зерен, все еще можно объяснить на основе повышенной диффузионной проницаемости дислокационных трубок, так как при малых углах наклона сечения дислокационных ядер изменяются незначительно. Однако, согласно этой модели, можно ожидать, что до того, как ядра дислокаций начнут соприкасаться, будет наблюдаться увеличение трубочной диффузии, но после того, как они сольются и образуется сплошная пластина, диффузионная проницаемость границы не должна изменяться с изменением угла разориентации зерен и (если материал изотропен) должна исчезнуть анизотропия диффузии. Этот результат противоречит описанным выше наблюдениям анизотропии пограничной диффузии.

Фиг. 4.25 показывает глубину проникновения, рассчитанную по модели Ли [137], в сравнении с экспериментальными данными Кулинга и Смолуховского [32]. Согласие такое хорошее, какого вряд ли можно было ожидать. Необходимо, однако, отметить, что модель Ли по крайней мере по двум пунктам даже качественно противоречит экспериментам. Во-первых, согласно этой модели,



диффузия вдоль большеугловых границ должна иметь изотропный характер, и, во-вторых, она не предсказывает возможности существования минимумов на кривых, характеризующих зависимость диффузионной проницаемости границ от ориентационного соотношения между зернами. Ранее было показано (стр. 134), что диффузионная проницаемость границ не изотропна и что имеются экспери-

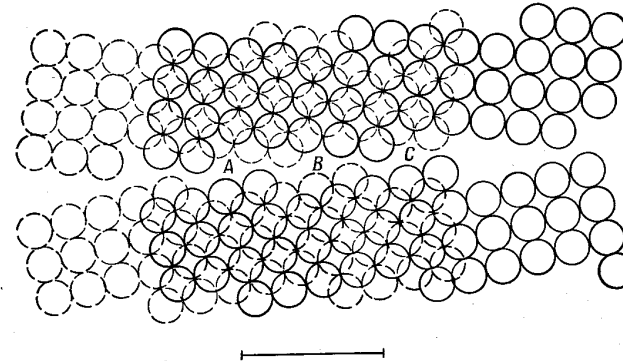


Фиг. 4.25. Диффузия серебра вдоль границ зерен в меди. Кружки представляют данные измерений Кулинга и Смолуховского [32]; сплошная линия — кривая, рассчитанная на основе модели Ли [137];  $\psi$  — угол между осью наклона и направлением диффузии в плоскости границы.

ментальные доказательства (см., например, фиг. 4.10) существования минимумов на кривых ориентационной зависимости диффузии. Результаты недавно проведенных машинных расчетов микроскопической структуры межзеренных границ в г.ц.к.-кристаллах [22, 23, 144] показали, что в границах имеются сквозные «каналы». Структура одной из таких границ приведена на фиг. 4.26. На участках *A*, *B* и *C* в ней имеется сравнительно большой свободный объем. Следовательно, можно ожидать [144], что диффузия вдоль такой границы в существенной мере будет происходить вдоль этих каналов, подобно диффузии вдоль ядер дислокаций.

Джифкинс [138] недавно предпринял попытку более количественного описания диффузии по границам зерен. Его работа основана на модели межзеренной границы, в которой граница пред-

ставляется состоящей из островков хорошего атомного сопряжения, разделенных каналами претерпевших релаксацию вакансий (гл. 1). Энергия такой границы обусловлена энергией деформации островков хорошего сопряжения и энергией, связанной с вакансионными каналами. Чтобы получить количественную оценку коэффициента диффузии по границам зерен, необходимо ввести некоторые упрощения. Диффузионную проницаемость реальной грани-



Фиг. 4.26. Симметричная граница наклона [100] между двумя г.ц.к.-кристаллами. Угол разориентации кристаллов  $22,6^\circ$ . Один слой атомов показан сплошными кружками, другой — штриховыми. Величина периода повторяемости границы в плоскости чертежа равна длине отрезка, приведенного в нижней части фигуры. Вдоль областей, отмеченных буквами *A*, *B* и *C*, может происходить ускоренная диффузия примесей в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа, благодаря наличию в этих областях большого свободного объема [144].

цы можно оценить, рассчитывая скорость пограничной диффузии для следующих двух предельных случаев: 1) вся энергия межзеренной границы сконцентрирована в областях несопряжения (вдоль вакансионных каналов), а в островках хорошего сопряжения соответствие решеток является совершенным (упругая деформация отсутствует); 2) вся энергия границы представляет собой энергию упругой деформации островков хорошего сопряжения (с вакансионными каналами энергия не связана). Диффузионное поведение реальных межзеренных границ должно быть промежуточным между этими случаями. В случае 1, когда имеются только совершенные вакансионные каналы, коэффициент диффузии можно оценить следующим образом. Для того чтобы продвинуть выделенный атом, необходимо создать вакансию по соседству с ним; далее он может двигаться очень легко вдоль вакансионного канала. Пусть энер-

гии образования вакансии и ее движения будут  $E_f$  и  $E_m$  соответственно, тогда коэффициент диффузии

$$D = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right).$$

Поскольку предполагается, что при движении в вакансионном канале  $E_m \approx 0$ , получаем

$$D \approx \text{const} \cdot \exp\left(\frac{0,5Q_0}{kT}\right),$$

потому что  $E_f \approx 0,5Q_0$ , где  $Q_0$  — энергия активации объемной диффузии.

Приблизительно таким же способом энергию активации для случая 2 можно оценить в  $0,8Q_0$ . Следовательно, энергия активации граничной диффузии  $Q$  должна быть, согласно модели Джифкинса,

$$0,5Q_0 < Q < 0,8Q_0.$$

Карлсон [139] разработал статистическую теорию самодиффузии по границам зерен в металлах, исходя из предположения, что граница имеет разупорядоченную дефектную структуру, подобную структуре жидкости. Основные дефекты, обеспечивающие процесс граничной самодиффузии, представляют собой комплексы, которые состоят из четырех атомов, занимающих шесть узлов дефектной решетки. Предполагается, что процесс диффузии происходит в результате перемещения этих конфигураций. Модель эта в какой-то степени аналогична модели Кё [140], и, следовательно, к ней применимы критические замечания, аналогичные сделанным по поводу модели Кё (см. раздел о затухании колебаний на границах в гл. 8).

Борисов и др. [141] предприняли попытку установить связь между повышенной подвижностью атомов в границе и величиной энергии межзеренной границы. Они показали, что между энергией границы  $E$  и коэффициентом граничной диффузии  $D$  имеется следующее соотношение (при условии, если выполняются рассматриваемые ниже допущения):

$$E = \frac{kT}{aa^2} m \left( \ln \frac{D\delta}{aD'\lambda^a} - \ln m \right), \quad (5)$$

где  $m$  — число атомных слоев, образующих границу;  $a$  — среднее расстояние между равновесными положениями атомов в границе или решетке (принимается, что эти расстояния одинаковы);  $\delta$  — толщина границы;  $D'$  — коэффициент объемной диффузии;  $\alpha$  и  $\lambda$  — константы ( $\lambda$  связана с нормальной частотой колебаний атомов и потенциальными энергиями атома в равновесном и активирован-

ном состоянии). При выводе этого соотношения было принято, что расположение атомов в области границы такое же, как в решетке, и что граница отличается от решетки только концентрацией вакансий и временем жизни атомов в сидячем положении. Чтобы вывести уравнение (5), требуется знать соотношение между временами «оседлой жизни» атомов в границе  $\tau_1$  и в решетке  $\tau_2$ . Если процесс диффузии как в решетке, так и в границе происходит по одному и тому же механизму, можно показать [142], что упомянутые времена жизни связаны с соответствующими коэффициентами диффузии следующим выражением:

$$\frac{D}{D'} = \left( \frac{\tau_1}{\tau_2} \right)^\alpha, \quad (6)$$

где  $\alpha = 1$  для диффузии по межузельному механизму и  $\alpha = 2$  для вакансионного механизма диффузии. Вывод уравнения (5) основывается на справедливости уравнения (6).

В настоящее время не все допущения, делаемые при выводе уравнений (5) и (6), могут быть проверены; однако недавно было показано [143], что довольно большое число экспериментальных данных по граничной диффузии и энергии границ находится во вполне хорошем согласии с уравнением (5).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mehl R. F., *Trans. AIME*, **122**, 11 (1936).
2. Amelinckx S., Dekeyser W., *Solid State Physics*, **8**, 325 (1959).
3. Shewmon P., *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, N. Y., 1963, p. 164; Шьюмон П., *Диффузия в твердых телах*, изд-во «Металлургия», М., 1966.
4. Le Claire A. D., *Progr. in Metal Phys.*, eds. Chalmers B. and King R., Pergamon Press, vol. 4, p. 265 (1953); есть перевод: УФМ, вып. 1, стр. 224, Metallurgizdat, 1956.
5. McLean D., *Grain Boundaries in Metals*, Oxford, Clarendon Press, 1957, p. 219; есть перевод: Маклин Д., *Границы зерен в металлах*, Metallurgizdat, М., 1960.
6. Weinberg F., *Progr. Met. Phys.*, **8**, 105 (1959).
7. Queisser H. J., Hubner K., Shockley W., *Phys. Rev.*, **123**, 1245 (1961).
8. Vardim R. G., Achter M. R., *Trans. AIME*, **245**, 178 (1969).
9. Le Clair A. D., *Brit. J. Appl. Phys.*, **14**, 351 (1963).
10. Maneri C. S., Milford F. J., *US Govern. Res. Rept.*, 37,70-AD-265441 (1962).
11. Leymonie C., Lacombe P., *Radioactive Tracer in Physical Metallurgy*, Chapman and Hall, London, 1963, p. 81.
12. Fisher J. C., *J. Appl. Phys.*, **22**, 74 (1951).
13. Whipple R. T. P., *Phil. Mag.*, **45**, 1225 (1954).
14. Борисов В. Т., Любов Б. Я., *ФММ*, **1**(2), 298 (1956).
15. Ferguson J. E., Ковалев Г. М., Ратнер А. М., *ФММ*, **10**, 45 (1960).
16. Levine H. S., MacCallum C. J., *J. Appl. Phys.*, **31**, 595 (1960).
17. Roe G. M., *Phys. Rev.*, **83**, 871 (1951).
18. Suzuoka T., *Trans. Japan Inst. Met.*, **2**, 25 (1961).
19. Le Claire A. D., *Phil. Mag.*, **42**, 468 (1951).
20. Karstensen F., *Z. Naturf.*, **14A**, 1031 (1959).
21. Turnbull D., Hoffman R., *Acta Met.*, **2**, 419 (1954).

22. Weins M., Chalmers B., Gleiter H., Ashby M., *Scripta Met.*, 3, 601 (1969).
23. Weins M., Gleiter H., Chalmers B., *Scripta Met.*, 4, 235 (1970).
24. Герцирикен С. Д., Дехтяр И. Я., Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, Физматгиз, М., 1960.
25. Fukushima E., Ookawa A., *J. Phys. Soc. Japan*, 10, 970 (1955).
26. Fukushima E., *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 139 (1957).
27. Askill J., *Appl. Phys. Letters*, 9, 82 (1966).
28. Gibbs G. B., *Phys. Stat. Solidi*, 16, K27 (1966).
29. Hoffman R., *Acta Met.*, 4, 97 (1956).
30. Hendrickson A. A., Machlin E. S., *Trans. AIME*, 200, 1035 (1954).
31. Cahn R. W., *J. Inst. Met.*, 76, 121 (1949).
32. Couling S. R. L., Smoluchowski R., *J. Appl. Phys.*, 25, 1538 (1954).
33. Okkerse B., Tiedema T., Burgers W. G., *Acta Met.*, 3, 300 (1955).
34. Achter M. R., Smoluchowski R., *J. Appl. Phys.*, 22, 1260 (1951).
35. Austin A. E., Richards N. A., *J. Appl. Phys.*, 32, 1462 (1961).
36. Архаров В. И., Пеньтина А. А., *ФММ*, 5(1), 68 (1957).
37. Yukawa S., Sinnott M. J., *Trans. AIME*, 203, 996 (1955).
38. Yukawa S., Sinnott M. J., *Trans. AIME*, 215, 338 (1959).
39. Flanagan R., Smoluchowski R., *J. Appl. Phys.*, 23, 785 (1952).
40. Achter M. R., Smoluchowski R., *Phys. Rev.*, 83, 163 (1951).
41. Upthegrove W. R., Sinnott M. J., *Trans. ASM*, 50, 1031 (1958).
42. Love G. R., Shewmon P. G., *Acta Met.*, 11, 899 (1963).
43. Haynes C. W., Smoluchowski R., *Acta Met.*, 3, 130 (1955).
44. Freyher K. G., Bruggeman G., *Trans. AIME*, 239, 1222 (1967).
45. Forsyth P. J. E., Metcalfe G. J., King R., Chalmers B., *Nature*, 158, 875 (1946).
46. Guy A. G., Barrett C. S., Mehl R. F., *Met. Techn.*, 1948, Techn. Publ., No. 2341.
47. Gruhl W., Wassermann G., *Metall.*, 5, 93, 141 (1951).
48. Lange W., Jurisch M., *Phys. Stat. Solidi*, в печати; Jurisch M., диссертация (Ph. D.), Freiberg (Sachsen), 1969.
49. Gruhl W., *Metall.*, 9, 1953 (1955).
50. Bernhardt W., Erdmann-Jesnitzer F., *Z. Metallk.*, 51, 364 (1960).
51. Gruhl W., Ammann D., *Acta Met.*, 3, 347 (1955).
52. Cahn J. W., *Acta Met.*, 4, 217 (1956).
53. Turnbull D., *Acta Met.*, 3, 55 (1955).
54. Wood M., Hellawell A., *Acta Met.*, 9, 428 (1961).
55. Toney S., Aaronson H. I., *Trans. AIME*, 221, 909 (1961).
56. Rostoker W., McCaughey J. M., Markus H., *Embrittlement by Liquid Metals*, Reinhold Publ. Co., London (Chapman and Hall), New York, 1960.
57. Bishop G. H., Addis B. F., Steidel C. A., Spencer C. W., *Trans. AIME*, 224, 1299 (1962).
58. Bishop G. H., *Trans. AIME*, 242, 1343 (1968).
59. Brehm W. F., Gregg J. L., Li C. Y., *Trans. AIME*, 242, 1205 (1968).
60. Stark J. P., Upthegrove W. R., *Trans. ASM*, 59, 479 (1966).
61. Hoffman R. E., Turnbull D., *J. Appl. Phys.*, 22, 634 (1951).
62. Герцирикен С. Д., Цицилиано Д. Д., *ФММ*, 6(1), 89 (1958).
63. Siffkin L., Lazarus D., Tomizuka T., *J. Appl. Phys.*, 23, 1032 (1952).
64. Sobaszek A., *Nucleonika*, 13, 279 (1968).
65. Wajda E. S., Shirn G. A., Huntington H. B., *Acta Met.*, 3, 39 (1955).
66. Герцирикен С. Д., Яценко Т. К., Сластникова Л. Ф., Вопросы физики металлов и металловедения, Киев, 1959, № 9, стр. 154.
67. Бокштейн С. З., Кишкин С. Т., Мороз Л. М., Conf. Int. Radioisotopes. UNESCO, Paris, Mem. RIC193.
68. La Combe P., Guiraldeno P., Leymonie C., *Radioisotopes in the Physical Science Industries*, Vienna, 1963, IAEA, p. 179.
69. Бокштейн С. З., Кишкин С. Т., Мороз Л. М., Исследование строения металлов методом радиоактивных изотопов, М., Оборонгиз, 1959.

70. Борисов В. Т., Голиков В. М., Щербединский Г. В., *ФММ*, 17 (6), 881 (1964).
71. Guiraldeno P., Lacombe P., *Acta Met.*, 13, 51 (1965).
72. James D. W., Leak G. M., *Phil. Mag.*, 12, 491 (1965).
73. Leymonie C., Adda Y., Kiriaepenko A., Lacombe P., *Compt. Rend.*, 248, 1512 (1959).
74. Leymonie C., Lacombe P., *Rev. Met.*, 56, 74 (1959).
75. Герцирикен С. Д., Прянишников М. П., Исследования по жаропрочным сплавам, М., АН СССР, т. 4, стр. 123 (1959).
76. Leymonie C., диссертация, Faculty des Sci. Univers. de Paris, 1959.
77. Герцирикен С. Д., Яценко Т. К., *ФММ*, 12, 135 (1961).
78. Wazzan A. R., *J. Appl. Phys.*, 36, 3596 (1965).
79. Lange W., Hassner A., Mischer G., *Phys. Stat. Solidi*, 5, 63 (1964).
80. Okkerse B., *Acta Met.*, 2, 551 (1954).
81. Bergner D., Lange W., *Phys. Stat. Solidi*, 18, 67 (1966).
82. Lange W., Bergner D., *Phys. Stat. Solidi*, 2, 1410 (1962).
83. Hässner A., Voigt G., *Z. Metallk.*, 59, 559 (1968).
84. Ghoshtagore R. N., *Phys. Rev.*, 155, 603 (1967).
85. Федоров Г. Б., Смирнов Е. А., *Металлургия и металловедение чистых металлов*, Атомиздат, вып. 6, стр. 181 (1967).
86. Федоров Г. Б., Смирнов Е. А., Жомов Ф. И., *Металлургия и металловедение чистых металлов*, Атомиздат, вып. 5, стр. 92 (1966).
87. Wajda E. S., *Acta Met.*, 2, 184 (1954).
88. Voigtmann F., диссертация, Дрезден, 1961.
89. Герцирикен С. Д., Рево А. Л., *ФММ*, 9(4), 578 (1960).
90. Austin A. E., Richards N. A., Wood E., *J. Appl. Phys.*, 37, 3650 (1966).
91. Aucoutier M., Lacombe P., *Cobalt*, 28, 121 (1965).
92. Huntz A. M., Aucoutier M., Lacombe P., *Compt. Rend.*, C265, 554 (1957).
93. Suzuoka T., *Trans. Japan. Inst. Met.*, 2, 176 (1961).
94. Langmuir I., *J. Franklin Inst.*, 217, 543 (1934).
95. Guiraldeno P., Lacombe P., *Acta Met.*, 11, 151 (1963).
96. Архаров В. И., Гольдштейн Т. Ю., Докл. АН СССР, 66, 113 (1949).
97. Архаров В. И., Ивановская С. И., Скорняков Н. Н., Докл. АН СССР, 89, 669 (1953).
98. Архаров В. И., Пеньтина А. А., *ФММ*, 5 (1), 68 (1957).
99. Архаров В. И., Гольдштейн Т. Ю., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 11, стр. 81 (1950).
100. Архаров В. И., Ивановская С. И., Скорняков Н. Н., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 16, стр. 69 (1955).
101. Пеньтина А. А., *ФММ*, 4(3), 122 (1957).
102. Архаров В. И., Клоцман С. М., Тимофеев А. Н., *ФММ*, 5(2), 367 (1957); 6(2), 255 (1958); 8(5) 709 (1959).
103. Архаров В. И., Юников Б. А., Докл. АН СССР, 94, 1057 (1954).
104. Архаров В. И., Юников Б. А., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 16, стр. 62 (1955).
105. Любченко А. П., Шерман Д. Г., Удовиков В. И., *ФММ*, 15 (2), 295 (1963).
106. Thümmler F., *Planseeberichte*, 6, 2 (1958).
107. Leymonie C., Lacombe P., *Mem. Sci. Rev. Met.*, 57, 285 (1960).
108. Bradford S. A., *Trans. AIME*, 230, 1400 (1964).
109. Pavlik J. E., Paxton H. W., неопубликованные данные см. Westbrook H., *Met. Rev.*, 9, 415 (1964).
110. Неманов С. А., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 11, стр. 90 (1950).
111. Sartrell J. A., Bendel S. H., Li C. H., *Trans. AIME*, 218, 809 (1960).
112. Guiraldeno P., Lacombe P., Proprietes des Joints de Grains, 4e Colloq. de Saclay, 1961, Paris, Presses Universitaires de France, p. 105.
113. Goux C., Montuelle J., *Compt. Rend.*, 246, 1691 (1958).
114. Клоцман С. М., Тимофеев А. Н., Трахтенберг И. Ш., *ФММ*, 20, 78 (1965).

115. Condit R. H., Holt J. B., Meeting of the Amer. Chem. Soc., Chicago, April 1964.
116. Palmberg P. W., Rhodin T. N., *J. Appl. Phys.*, **39**, 2425 (1968).
117. Inman M. C., McLean D., *Proc. Roy. Soc.*, **A273**, 538 (1963).
118. Архаров В. И., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 8, стр. 54 (1946).
119. McLean D., *J. Inst. Met.*, **81**, 121 (1952—1953).
120. Hopkin L. M. T., *J. Inst. Met.*, **84**, 102 (1955—1956).
121. Архаров В. И., Скорняков Н. Н., *Докл. АН СССР*, **89**, 841 (1953).
122. Архаров В. И., Скорняков Н. Н., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 16, стр. 75 (1955).
123. Hondros E. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A286**, 479 (1965).
124. Архаров В. И., Ивановская С. И., Колесникова Н. М., Фофанова Т. А., *ФММ*, **2**, 56 (1956).
125. Inman M. C., Tipler H. R., *Acta Met.*, **6**, 73 (1958).
126. Грузин П. Л., Мураль В. В., *ФММ*, **16** (4), 551 (1963).
127. Cohen J. B., Hurlich A., Jacobsen A., *Trans. ASM*, **39**, 109 (1947).
128. Stark J. P., Upthegrove W. R., *Trans. ASM*, **59**, 486 (1966).
129. Lothe J., *J. Appl. Phys.*, **30**, 1077 (1960).
130. Love G. R., *Acta Met.*, **12**, 731 (1964).
131. Wever O. H., Adam P., Froberg G., *Acta Met.*, **16**, 1289 (1968).
132. Friedel J., *Dislocations*, Pergamon Press, 1964; есть перевод: Ж. Фридель, Дислокации, изд-во «Мир», М., 1967.
133. Pound G. M., Bitler W., Paxton H., *Phil. Mag.*, **6**, 473 (1961).
134. Seeger A., Schiller P., *Acta Met.*, **10**, 348 (1962).
135. Graham D., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **11**, 331 (1966).
136. Smoluchowski R., *Phys. Rev.*, **87**, 482 (1952).
137. Li J. C. M., *J. Appl. Phys.*, **32**, 525 (1961).
138. Gifkins R. G., *Mat. Sci. and Eng.*, **2**, 181 (1967).
139. Carlson C. M., US Govt. Res. Rept., **40**, 77 (1965); AD 615519.
140. Kê T. S., *J. Appl. Phys.*, **20**, 274 (1949).
141. Борисов В. Т., Голиков В. М., Щербединский Г. В., *ФММ*, **17**(6), 881 (1964).
142. Борисов В. Т., Голиков В. М., Щербединский Г. В., «Проблемы металлургии и физики металлов», Металлургиздат, 1962, стр. 501.
143. Pelleg J., *Phil. Mag.*, **14**, 595 (1966).
144. Weins M., Gleiter H., Chalmers B., *J. Appl. Phys.*, **42**, 2639 (1971).
- 145\*. Kamdar M. H., Embrittlement by liquid metals, *Progr. Mater. Sci.*, **15** (4), 289—374 (1973).

## ПЛАВЛЕНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Плавлением границ зерен называют плавление областей границ при температуре  $T_0$ , которая ниже точки плавления объемного материала  $T_m$ . Ниже  $T_0$  как зерна, так и границы находятся в твердом состоянии, в то время как между  $T_0$  и  $T_m$  поликристаллический образец содержит между твердыми зернами жидкие (расплавленные) границы. Выше  $T_m$  плавятся как границы, так и зерна (объемный материал). Поскольку плавление границ зерен иногда путают с понижением точки плавления из-за присутствия границ, целесообразно обратить внимание на различие между этими явлениями. Плавление границы зерна — это преимущественное плавление области границы (объемный материал остается в твердом состоянии), в то время как второе явление — это понижение точки плавления всего образца из-за присутствия поверхностей. Наличие границ зерен (или внутренних поверхностей) снижает равновесную температуру плавления кристалла точно так же, как любая другая структурная особенность, которая увеличивает его свободную энергию. Для макроскопических образцов с зернами размером порядка нескольких микрон или более понижение точки плавления незначительно ( $\leq 10^{-4}^\circ\text{C}$ ), однако для очень тонких образцов ( $10^2 - 10^3 \text{ \AA}$ ) понижение точки плавления существенно (составляет несколько градусов) [1].

В последние годы вопрос о плавлении границ зерен рассматривался в ряде обзоров [2—4]. Поэтому читателя, интересующегося деталями ранних исследований, мы отсылаем к этим обзорам и оригинальным публикациям. Результаты ранних исследований будут обсуждаться здесь лишь постольку, поскольку это необходимо для оценки существующего уровня наших знаний о плавлении границ зерен. Мы ознакомимся вначале с теоретическими представлениями о плавлении границ зерен, так как это может облегчить в некоторой степени последующее обсуждение экспериментальных результатов.

## 5.1. Теория плавления границ зерен

Теоретические аспекты плавления границ зерен впервые довольно подробно обсуждались Шьюмоном [5]. Он пытался показать, что плавление границ зерен невозможно по термодинамическим

соображениям. Поскольку до сих пор имеются некоторые разногласия по вопросу о том, возможно или невозможно плавление границ зерен, мы резюмируем аргументы Шьюмона. Рассмотрим для этой цели бикристалл, содержащий плоскую большеугловую границу, которая не может снизить площадь своей поверхности путем миграции. В модели Шьюмона граница рассматривается как самостоятельная фаза, расположенная между двумя кристаллами. Химический потенциал  $\mu_i$   $i$ -й компоненты в такой системе определяется, согласно Херингу [6], уравнением

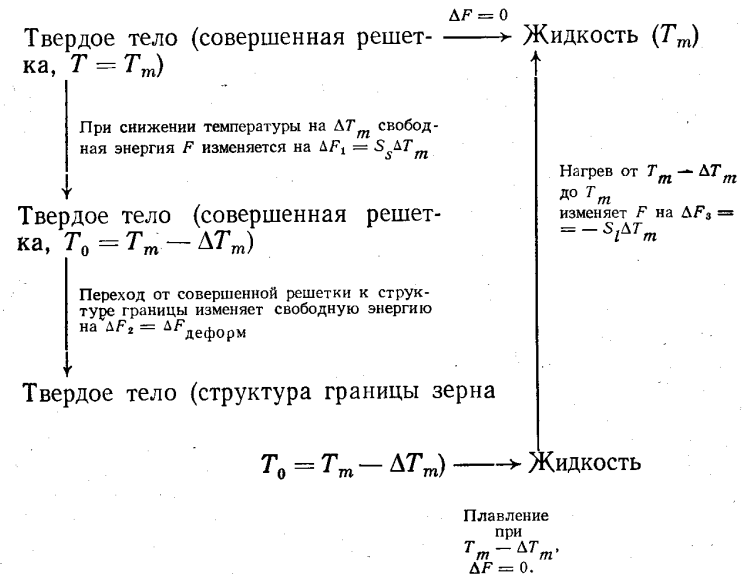
$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, N_j, N_e, \text{деформация}}, \quad (1)$$

где  $N_i$  и  $N_j$  — число атомов  $i$ -й и  $j$ -й компонент,  $N_e$  — число элементарных ячеек,  $T$  — температура и  $G$  — свободная энергия Гиббса. Когда система находится в равновесии<sup>1</sup>, химический потенциал  $\mu_i$  одинаков во всех фазах, т. е. не зависит от положения. Он не должен изменяться, в частности, при переходе из области границы в зерно. При медленном повышении температуры с сохранением равновесного распределения растворенных атомов и дефектов решетки точку плавления можно определить как температуру, при которой химические потенциалы различных компонент в твердой и жидкой фазах одинаковы. Поскольку в твердой фазе химический потенциал не зависит от положения, Шьюмон делает вывод о том, что граница и зерна должны достигать равновесия с жидкостью одновременно. Так как внутренние области зерна находятся в равновесии с жидкостью лишь при температуре плавления  $T_m$ , граница зерна должна приходить в равновесие с жидкостью при той же температуре. Следовательно, точка плавления границы совпадает с точкой плавления объема зерна. Эти аргументы сохраняют силу даже в том случае, когда имеет место сегрегация примесей по границам зерен. До тех пор пока сегрегация остается равновесной, температура плавления границ должна совпадать с температурой плавления зерен. Плавление границ зерен, если оно в действительности имеет место, обусловлено, согласно Шьюмону, неравновесными эффектами, например неравновесной сегрегацией растворенных атомов на границах зерен. Другие явления, которые можно отнести к плавлению границ зерен: быстрое снижение механической прочности областей границ вблизи точки плавления или быстрое зарождение и рост жидкой фазы в этих областях, — обусловлены, согласно Шьюмону, особой структурой и составом этих областей.

<sup>1</sup> Вопрос о равновесии системы двух кристаллов и границы зерна между ними обсуждался Ли. Его аргументы будут рассмотрены ниже.

Ли [7] поставил под сомнение доводы Шьюмона на следующем основании. Границу можно рассматривать как сильно деформированную область кристалла. Благодаря этой деформации точка плавления  $T_0$  материала границы будет ниже, чем у недеформированной решетки. Пленка жидкого материала, которая образуется на границах при  $T_0$ , не находится в равновесии с зернами, свободными от деформации. Другими словами, если жидкую пленку между зернами изолировать, то она необратимо перейдет в твердое состояние, свободное от деформации. Но если эта пленка остается между зернами, она может затвердеть обратимо и вновь превратиться в границу, находящуюся в деформированном состоянии.

Для того чтобы рассчитать понижение температуры плавления границы зерна относительно температуры плавления объема ( $\Delta T_m = T_m - T_0$ ), Ли рассмотрел следующий цикл процессов:



Здесь  $T$  — температура,  $S_s$  и  $S_l$  — энтропии твердой и жидкой фаз соответственно. Вывод уравнений для  $\Delta F_1$ ,  $\Delta F_2$  и  $\Delta F_3$  связан с некоторыми предположениями, которые обоснованы лишь для малых  $\Delta T$ . В точке  $T = T_m$  твердая и жидкая фазы находятся в равновесии, поэтому разница свободных энергий между этими фазами  $\Delta F$  равна нулю. Из условия

$$\Delta F_1 + \Delta F_2 + \Delta F_3 = 0 \quad (2)$$

имеем

$$\Delta T_m = T_m \frac{\Delta F_{\text{деформ}}}{\Delta H_f}, \quad (3)$$

где  $\Delta H_f$  — скрытая теплота плавления. При температуре плавления границы ( $T_0 = T_m - \Delta T_m$ ) твердая и расплавленная границы находятся в равновесии. Следовательно,

$$\Delta T_m = T_m \frac{\gamma - \gamma'}{M \Delta H_f}, \quad (4)$$

где  $\gamma$  — свободная энергия на единицу площади твердой границы;  $\gamma'$  — свободная энергия двух поверхностей раздела, образованных жидкой границей и зернами;  $M$  — количество материала внутри границ (на единицу объема), которое превращается в жидкость в точке  $T_0$ . Следует, однако, иметь в виду, что приближение, использованное выше, является все-таки достаточно грубым и отчасти противоречивым.

Очевидно, что для расчета действительной точки плавления границы зерна необходимо знать энергию поверхности раздела между расплавленной границей и твердыми зернами. Но даже если эта энергия неизвестна, из данных по плавлению границ можно сделать ряд выводов относительно их структуры. Величина  $\Delta T_m$  для границы зерна является прежде всего мерой отличия реальной структуры границы от модели «жидкой границы». Когда граница зерна ведет себя подобно «жидкости», не должно быть различия в точках плавления объема и границы зерна (при  $\gamma = \gamma' \Delta T_m = 0$ ). В том случае, когда точка плавления границы ниже точки плавления объема зерна, возможны следующие выводы относительно структуры границы: а) энергия границы зерна выше энергии слоя жидкости, но энтропия границы почти равна энтропии жидкости; б) энергия границы зерна почти равна энергии жидкости, но энтропия границы меньше; в) свободная энергия границы зерна почти равна свободной энергии слоя жидкости, но удельный объем границы больше. Из уравнения (4), кроме того, следует, что все границы, характеризующиеся углом разориентации  $\theta$ , меньшим некоторого критического значения  $\theta_c$ , плавиться не могут. Это видно из следующего. Энергия границы зерна с увеличением угла разориентировки зерен растет от нуля (гл. 2). Поскольку плавление границ зерен возможно лишь при  $\gamma > \gamma'$ , способны плавиться только те границы, энергия которых выше  $\gamma'$ . Но поскольку  $\theta$  и  $\gamma$  связаны друг с другом, это означает, что  $\theta$  не может быть меньше определенного критического значения. В том случае, когда плавление границ не происходит, это не означает, что границы зерна имеют структуру жидкости. Из уравнения (4) очевидно, что плавление границ зерен невозможно, если: г) энергия границы зерна меньше слоя жидкости, а энтропия границы приблизительно равна энтропии

жидкости; д) свободная энергия границы зерна приблизительно равна свободной энергии жидкости, тогда как энтропия границы выше энтропии жидкости; е) граница зерна имеет ту же свободную энергию, что и жидкость, но меньший удельный объем. Если последняя возможность (п. «е») представляется маловероятной, то первые два случая, приводящие к невозможности плавления границ зерен, кажутся разумными.

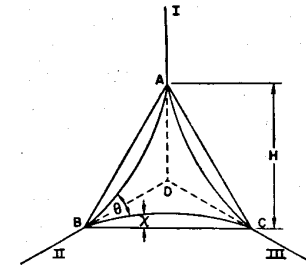
Поскольку до сих пор мы не располагаем измерениями или расчетами энтропии границ зерен, в настоящее время нельзя предсказать из теоретических соображений, возможно ли плавление границ зерен или нет.

Непосредственное отношение к плавлению единичных границ имеет плавление границ на стыках трех зерен (угловое плавление) [8]; оно приводит к замене трех границ на стыке зерен дугами поверхностей раздела твердая фаза — жидкая фаза (дуги  $AB, BC, CD$  на фиг. 5.1). Благодаря этому процессу в поликристалле при температуре ниже точки плавления объема зерен может образоваться непрерывная сетка каналов жидкого металла. Количественно этот процесс был рассмотрен Миллером и Чадвиком [9]. Их расчеты основаны, по существу, на представлениях, описанных выше. Для понижения температуры плавления  $\Delta T_m$  в месте стыка зерен они получили следующее выражение:

$$\Delta T_m = \frac{\sqrt{3} \gamma - \frac{3\alpha}{2 \sin \alpha} \gamma'}{1 - \sqrt{3} \frac{\lambda - \sin \alpha \cos \alpha}{\sin^2 \alpha}} \frac{V_m}{H \Delta S_m}. \quad (5)$$

Угол  $\alpha$  и длина  $H$ , входящая в выражение (5), определены на фиг. 5.1;  $V_m$  — мольный объем;  $\Delta S_m$  — энтропия плавления. В том случае, когда  $\gamma'/\gamma < 1$ , поверхность раздела между твердой и жидкой фазами искривлена, откуда из геометрических соображений имеем  $\alpha = \pi/6 - \theta/2$ . При подстановке  $\alpha = \pi/6$  в уравнение (5) последнее принимает более простую форму:

$$\Delta T_m = \frac{\sqrt{3} \gamma - \pi \gamma'}{4 - \frac{2}{3} \sqrt{3} \pi} \frac{V_m}{H \Delta S_m}. \quad (6)$$



Фиг. 5.1. Плоское сечение границ трех зерен (I, II и III), перпендикулярное к общему ребру. Показано, как точка стыка зерен  $D$  заменяется каналом  $ABC$  жидкости [9].

Из уравнения (5) можно видеть, что плавление границ на стыке трех зерен будет наблюдаться только в случае  $\theta < 60^\circ$  ( $\gamma' < 1,154\gamma$ ). При  $\theta > 60^\circ$  для такого плавления нет движущей силы, поскольку жидкость стремится образовать изолированную выпуклую частицу. В этом смысле плавление на стыке трех зерен аналогично плавлению границ зерен, поскольку последнее имеет место только тогда, когда  $\gamma' < \gamma$  или  $\theta = 0$ , т. е. когда жидкая граница образует слой, который стремится распространиться по всей границе. Подставляя в уравнения (4) и (5) значения параметров, измеренные на массивных образцах, получим [9], что понижение точки плавления, обусловленное плавлением по границам, в Sn, Zn и Al будет составлять 10, 15 и 20°C соответственно. Более того, плавление на стыках трех зерен в большинстве случаев должно быть более распространенным явлением, чем плавление по границам зерен. Заметное плавление на стыках зерен должно происходить при температурах на несколько градусов ниже температуры плавления объема зерна.

Результаты теоретических рассмотрений можно резюмировать следующим образом. Если выполняется одно из условий «а», «б» или «в», то границы зерен будут плавиться при температурах ниже точки плавления совершенной решетки. Плавления границ зерен, по-видимому, не происходит, когда выполняется одно из условий «г», «д» или «е». Поскольку до сих пор нет данных по энтропии и удельному объему границ зерен, а также по энергии поверхности раздела между расплавленной границей и твердыми зернами, плавление границ зерен пока невозможно предсказать на основе теоретических соображений.

## 5.2. Экспериментальные результаты

### 5.2.1. Метод наблюдения плавления границ зерен

Основная трудность всех экспериментов по наблюдению плавления границ зерен заключается в исследовании чрезвычайно тонкого жидкого слоя между двумя зернами. К настоящему времени разработаны следующие пять методов:

а) Чалмерс [10], Шодрон и др. [11, 12], Памфи и Лайонс [13], а также Вейнберг [14, 15] использовали бикристаллические образцы, которые они растягивали перпендикулярно границе при медленном повышении температуры. Температура, при которой два кристалла разделялись по границе зерна, рассматривалась как температура плавления границы;

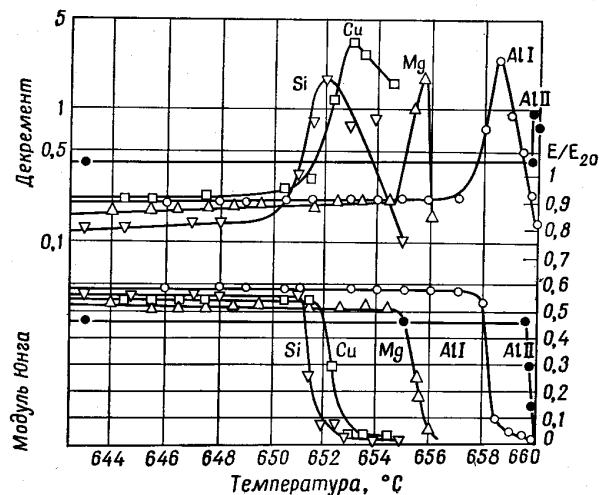
б) Бергезан и др. [16] исследовали поликристаллы, границы зерен в некоторых были перпендикулярны боковой поверхности, а размеры зерен были сравнимы с толщиной образца.

Образец нагревали в градиентной печи таким образом, чтобы один его конец находился выше обычной точки плавления, а другой ниже ее. После охлаждения методом микрорадиографического анализа [17] обнаруживали на границах зерен, находящихся на некотором расстоянии от бывшей поверхности раздела твердая фаза — жидкая фаза, небольшие поры. Наличие пор связывалось с плавлением границ. Предполагалось, что при плавлении пограничный слой расширяется, отодвигая зерна друг от друга, а при охлаждении сжимается вновь, образуя поры. Поры при охлаждении не будут образовываться лишь в том случае, когда кристаллизация всего расплавленного материала идет от единственного зародыша. Можно заметить, что эти доводы связаны с двумя плохо обоснованными допущениями. Во-первых, не очевидно, что расплавленная граница зерна должна расширяться, и, во-вторых, объем расплавленной границы может быть настолько мал, что поры будут иметь субмикроскопические размеры или не образовываться вовсе. (Аккомодация объемных эффектов при плавлении может происходить путем образования ряда дислокаций на границе или возле нее);

в) для того чтобы обнаружить плавление границ, Шодрон и др. [12] использовали метод поглощения рентгеновских лучей. Эксперимент, аналогичный описанному в предыдущем пункте, проводился на сплаве Al — Zn. Микрорадиографический анализ показал, что границы зерен на близком расстоянии от бывшей расплавленной зоны богаче цинком, чем отдаленные границы. (Zn поглощает рентгеновские лучи в большей степени, чем Al.) Кроме того, в границах, обогащенных Zn, наблюдались поры. Согласно фазовой диаграмме Al — Zn, жидкая фаза содержит больше Zn, чем твердая фаза. Поэтому наблюдаемое обогащение границ Zn рассматривалось как доказательство их плавления;

г) измерения внутреннего трения и модуля упругости были использованы Буланже [18] для изучения плавления границ в образцах Al — Si (0,15% Si), Al — Cu (0,4% Cu), Al — Mg (0,4% Mg), 99,96% Al и 99,99% Al. Буланже использовал метод крутильного маятника с ничтожной нагрузкой образца. С помощью этого метода он измерял внутреннее трение и модуль упругости на поликристаллических образцах в функции температуры. Был исследован [18] интервал температур, близкий к точке плавления, в котором модуль упругости быстро падает до очень низкого значения, тогда как внутреннее трение вначале растет, а затем снижается при несколько более высоких температурах (фиг. 5.2). Микроскопическое исследование (световая микроскопия) показало, что в том же интервале температур, в котором происходят изменения внутреннего трения и модуля упругости, по границам зерен образуется непрерывный расплавленный слой. Это позволяет объяснить наблюдаемое изменение модуля упругости и внутреннего тре-

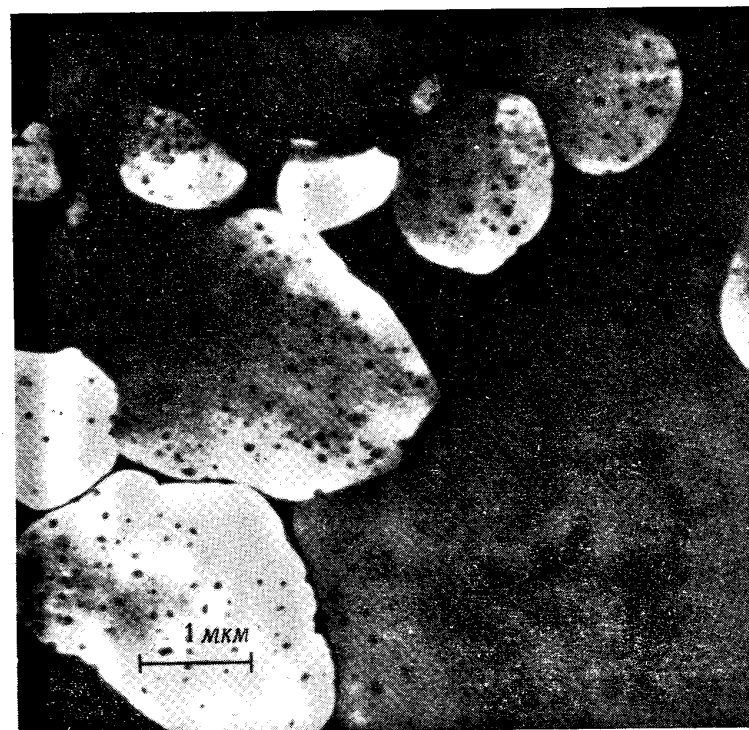
ния следующим образом. Когда все границы расплавлены, зерна скользят друг по другу и модуль мал. Переход от высоких к низким значениям модуля происходит тогда, когда границы расплавлены частично. Наблюдаемый пик внутреннего трения можно объяснить аналогично. В твердых или полностью расплавленных границах потери механической энергии (внутреннее трение) относительно малы. Однако, когда границы зерен расплавлены лишь



Фиг. 5.2. Изменение внутреннего трения (логарифмического декремента) и модуля Юнга с температурой вблизи точки плавления [18].  $E_{20}$  — модуль Юнга при 20° С, Al I — алюминий чистотой 99,96%; Al II — алюминий чистотой 99,9995%.

частично, внутреннее трение может быть высоким благодаря концентрации напряжений вблизи областей границ, остающихся твердыми. Вначале это вызывает увеличение внутреннего трения, поскольку концентрация напряжений растет. Однако, когда доля твердых границ становится ничтожно малой, суммарные потери энергии уменьшаются;

д) Боллинг и Вайнгард [19], а также Гликсман и Волд [20, 33] для изучения плавления границ использовали металлографические наблюдения. Боллинг и Вайнгард нагревали поликристаллическую пластинку Рв, очищенного зонной плавкой, в печи со слабым градиентом температуры таким образом, чтобы часть образца расплавилась. Тщательное исследование в световом микроскопе не обнаруживало аномалии на границах зерен вблизи поверх-



Фиг. 5.3. Микрофотография частично расплавленной (темная область) пленки Вi, полученная в трансмиссионном электронном микроскопе. Плавление видно на ряде границ и в тройных стыках [20].

ности раздела твердой и жидкой фаз. Это противоречило концепции плавления границ. Если бы точка плавления границ была ниже точки плавления зерен, то границы плавилась бы быстрее. Однако, когда образцы Рв, очищенного зонной плавкой, легировались небольшими количествами Sn (между 0,005 и 0,05%) и нагревались так же, как указывалось выше, границы плавилась быстрее, чем области зерен с обычной поверхностью раздела между твердой и жидкой фазами. При содержании Sn ниже 0,005% и выше 0,05% эффект плавления границ зерен не наблюдался. Почти аналогичные эксперименты были выполнены на Рв, содержащем малые количества Au и Ag [19].

Низкая разрешающая способность светового микроскопа и трудности в получении достаточного контраста между жидкой и



твердой фазы ограничивают применение световой микроскопии для изучения плавления границ зерен. Чтобы преодолеть указанные трудности, Гликсман и Волд [20, 33] применили для изучения формы поверхности раздела между твердой и жидкой фазами на границах зерен электронную микроскопию на просвет. Пленка Вi толщиной 500—1000 Å, покрытая углеродом, плавилась в электронном микроскопе при наличии градиента температуры. Структура поверхности раздела между твердой и жидкой фазами изучалась при больших увеличениях ( $\times 10\,000$ ). Фиг. 5.3 свидетельствует о плавении границ зерен. Большой темный участок в правой части фотографии соответствует жидкости, серые участки представляют собой столбчатые зерна. Однако наиболее наглядно плавление границ и плавление в тройных стыках проявляется для больших зерен в нижней левой части рисунка. Тщательное исследование обнаруживает, что и в других местах границы зерен тоже начали плавиться. Плавление границы зерна происходит в области, которая распространяется менее чем на 50 Å в обе стороны от первоначального положения границы. Надо заметить, что, хотя пленка Вi готовилась из материала высокой чистоты (99,9999%), присутствие адсорбированных или сегрегированных примесей было все-таки возможно. Остается не ясным, является ли наблюдаемое плавление границ зерен равновесным эффектом или же результатом снижения температуры плавления границ вследствие сегрегации примесей.

### 5.2.2. Результаты

Экспериментальные данные о плавлении границ зерен в различных материалах, полученные методами «а» — «д», собраны в табл. 5.1.

Прежде чем делать выводы о наличии плавления границ зерен, необходимо обсудить результаты, представленные в табл. 5.1. Рассмотрим вначале те из них, которые получены методом разделения двух кристаллов по границе (методом «а»). По мнению Маклина [24], метод разделения двух кристаллов по границе не всегда дает убедительные доказательства плавления границ, поскольку при высоких температурах многие материалы разрушаются посредством межкристаллитного излома [25, 26]. При соответствующем выборе условий (таких, как напряжение, скорость нагрева и типа примеси) излом по границам зерен может начинаться на доли градуса ниже точки плавления. Поэтому разумно предположить, что, когда межкристаллитное разрушение проявляется при температуре, близкой к точке плавления, оно не обязательно обусловлено плавлением границ зерен. Этот аргумент, по-видимому, относится к экспериментальным результатам Розенгайна и Ивена [21]. В работах Чалмерса [10], Шодрона и др. [12], Пам-

Таблица 5.1  
Плавление границ зерен

Материал	Чистота, %	Метод исследования	Результаты	Литературный источник	
Pb		а	Поликристаллические образцы разделялись по границам зерен под действием слабой нагрузки 13,00 кгс/см <sup>2</sup> на 3—20°C ниже точки плавления. Температура разделения зависела от содержания примесей	[21]	
Al		а		Бикристаллические образцы разделялись при температуре на 0,14°C ниже точки плавления. Эффект не зависел от напряжения, скорости нагрева и взаимной ориентации зерен, когда угол между осями с менялся между 14 и 85°	[10]
Bi		а			[10]
Sn	99,998 99,996 99,986 99,986 ± 0,05 Pb	а	Бикристаллические образцы, содержащие 0,05% Pb, разделялись при температуре на 0,24°C ниже точки плавления. Не наблюдались снижения точки плавления когерентных двойниковых границ. Бикристаллы, содержащие 0,2% Pb, разделялись при температуре на 0,7°C ниже точки плавления		[12]
Al	99,99 99,998 99,998	а а а	Точка плавления границ зерен ниже объемной точки на 0,25°C и, очевидно, не зависит от взаимной ориентации зерен	[12]	
			Напряжение разделения снизилось от 35,8 кгс/см <sup>2</sup> до 0 при температуре на 4°C ниже точки плавления (образцы — литые поликристаллы)	[12]	
	99,998 99,988	а а	Те же эффекты, но на 2°C ниже точки плавления (отожженные поликристаллические образцы)	[13]	
Sn	99,9999 99,996	а а	Те же эффекты, но на 4°C ниже точки плавления (отожженные поликристаллические образцы)	[14]	
			Нагрузка между 50 и 5000 гс/см <sup>2</sup> . Скорость нагрева 0,2—3,0 град/мин		
			Угол между осями с 11—85°. Для всех параметров в обоих материалах температура плавления границ была равна температуре плавления объема в пределах экспериментальной погрешности (0,02°C)		
	99,996 ± 0,007 Pb 99,996 ± 0,1 Pb 99,996 ± 0,04 Sb	а а а	Точка плавления границ ниже на 0,1°C Точка плавления границы ниже на 1°C Точка плавления границы ниже на 0,02°C		

Продолжение табл. 5.1

Материал	Чистота, %	Метод исследования	Результаты	Литературный источник
Al	99,996±0,05 Sb 99,995	a a	Точка плавления границы ниже на 0,5°C. Исследование плавления по границам было проведено для <100>-границ наклона при постоянном напряжении (100 гс/см <sup>2</sup> ). Для углов наклона, больших 14°, температура разделения границ не зависела от ориентационного соотношения между зернами и была равна в пределах экспериментальной погрешности (0,25°C) температуре плавления объема. Время $t^*$ , протекающее между моментом установления равновесной точки плавления и моментом разрушения, зависело от нескольких параметров. Величина $t^*$ была тем меньше, чем выше скорость нагрева, выше напряжение и ниже чистота материала. Все результаты, относящиеся к $t^*$ , справедливы как для Al, так и для Sn (условия от испытаний и чистота образцов были указаны выше).	[15]
Al	99,995	a	Границы наклона <100>, напряжение 200 гс/см <sup>2</sup> , скорость нагрева 1,7°C/мин. В пределах погрешности измерений (0,05°C) точка плавления границ зерен была равна точке плавления объема.	[15]
Zn	99,999		Границы наклона <1120>, напряжение 200 гс/см <sup>2</sup> , скорость нагрева 1,3°C/мин. Температура плавления границ равнялась температуре плавления объема в пределах погрешности измерений (0,02°C). Склонность к разделению кристаллов по границам не зависела от взаимной ориентации зерен для границ наклона с углами $2\theta < \theta < 108^\circ$ . Для определенных углов $\theta$ плавление границ зависело от ориентации границы в пространстве.	[16]
Al	99,99	б	Поры, наблюдаемые на границах зерен вблизи поверхности раздела твердая фаза — жидкость, связываются с плавлением границ.	[16]
Al—Zn	12 Zn	б, в	Точки плавления границ меньше точки плавления объема приблизительно на 0,5°C. Размер пор и микрорадиографические снимки указывают на то, что расплавленная область имеет толщину по крайней мере 0,5 мкм. Границы зерен имели более высокое содержание примесей, чем матрица. Эффект обратим. Продолжительный отжиг способствует удалению Zn из границ зерен.	[22]
Al	99,998	в	Границы зерен имеют более высокое содержание примесей (вероятно, Zn), чем матрица. Расплавленные области имеют толщину 0,1 мкм или больше.	[23]
Al—Si	0,15 Si	г	Снижение точки плавления границы зерна по сравнению с точкой плавления объема на ~9°C.	[23]
Al—Cu	0,4 Cu	г	Снижение точки плавления границы на ~8°C.	
Al—Mg	0,4 Mg	г	Снижение точки плавления границы на ~4°C.	
Al	99,96	г	Снижение точки плавления границы на ~2°C.	
Al	99,995	г	Снижение точки плавления границы на ~0,2°C. Для сплавов Al—Si, Al—Cu, Al—Mg наблюдаемое снижение точки плавления границы можно достаточно точно сопоставить с температурой солидуса (фиг. 5.2). Точка плавления границ зерен для абсолютно чистого Al была получена экстраполяцией температур плавления зерен в Al разной чистоты. Было найдено, что точка совпадает с температурой плавления объема материала.	[19]
Pb	Очищенный зонной плавкой	д	В пределах разрешения светового микроскопа (увеличение $\times 150$ ) плавления по границам обнаружить не удалось.	
Pb	Очищенный зонной плавкой	д	Получены данные о преимущественном плавлении границ зерен. В образцах, содержащих 0,05% Sn, наблюдаемое снижение температуры плавления границ составляло приблизительно 0,02°C.	
Pb	Очищенный зонной плавкой + 0,005 ÷ 0,05 Sn	д	Данные о плавлении границ, полученные в оптическом микроскопе	
Pb	Очищенный зонной плавкой + Ag	д	Электронные микрофотографии убедительно свидетельствуют о плавлении в областях размером менее 50 Å с каждой стороны границы и о плавлении в тройных стыках. До сих пор не известно, достигается ли в таких образцах равновесное состояние	[20, 33]

фри [13] и Вейнберга [14, 15] дано строгое доказательство того, что наблюдаемое разделение кристаллов происходит не из-за разрушения по границам зерен. В этих работах было показано, что температура, при которой происходило разделение двух кристаллов по границе, не зависит (в довольно широких пределах) от напряжения и скорости нагрева, в то время как межкристаллитная хрупкость существенно зависит от этих параметров. Дальнейшие доказательства этой точки зрения следуют из результатов [14], полученных на бикристаллах Sn с добавками примесей (Pb, Sb, Cd).

Эксперименты [14] показали, что разделение кристаллов по границе всегда происходит при температуре, лежащей между температурами солидуса и ликвидуса (т. е. после начала обычного плавления), причем эта температура ниже объемной точки плавления чистого Sn при добавках Pb и Cd и выше этой точки при добавках Sb. Эти результаты полностью согласуются с процессом плавления, предполагаемым на основе анализа равновесных диаграмм состояния соответствующих сплавов на основе Sn. Независимость наблюдаемого раскрытия границ от напряжения [14] подтверждает также, что происходит истинный процесс плавления, а не разрушение по границам. Разумно поэтому допустить, что наблюдаемое разделение кристаллов обусловлено плавлением границ зерен.

Недавно Миллер и Чадвик [9] обратили внимание на следующее обстоятельство, связанное с экспериментами по разделению кристаллов по границам. Поскольку толщина границы зерна равна лишь нескольким постоянным решеткам, предполагается, что можно разделить два твердых тела, соединенных очень тонким слоем жидкости при относительно малых напряжениях. Для проверки этого предположения необходимо рассмотреть силу связи, обусловленную тонким слоем жидкости. Указанная сила является, по существу, результатом поверхностного натяжения  $\gamma_L$  и вязкости жидкости  $\eta$ . Если твердое тело полностью смачивается жидкостью, то растягивающее напряжение  $F$ , необходимое для преодоления притяжения, обусловленного поверхностным натяжением жидкости, будет определяться по формуле [9]

$$F = \frac{2\gamma_L}{h}, \quad (7)$$

где  $h$  — толщина жидкого слоя. Если  $F = 2$  кгс/см<sup>2</sup>, то для Al ( $\gamma_L = 18 \cdot 10^{-4}$  кг · см/см<sup>2</sup>) толщина слоя жидкости будет равна 9 мкм. Поскольку толщина границы зерна  $h$  по порядку величины равна  $10^{-4}$  мкм, из уравнения (7) следует, что при малых напряжениях разделение двух кристаллов, связанных расплавленной гра-

ницей, происходить не будет. Разделение по границе возможно только в том случае, когда ширина расплавленной области превышает толщину границы зерна на несколько порядков. Этот вывод основан, однако, на предположении, что «расплавленный материал» границы смачивает поверхности зерен и что  $\gamma_L$  для очень небольшого радиуса кривизны (около 10 Å) имеет тот же порядок величины, что и для слабо изогнутых поверхностей. Более того, расчет справедлив лишь в том случае, когда поверхности обоих кристаллов плоские. В действительности поверхности кристаллов могут содержать ступеньки, и, следовательно, концентрация напряжений будет возрастать, а углы контакта будут изменяться. Для второго случая, когда разделение по границе определяется сопротивлением вязкому течению, получены [9] аналогичные результаты, свидетельствующие о том, что расплавленный слой ведет себя подобно однородному континууму.

Смит [27] обсудил другой важный момент экспериментов по разделению зерен. Он считает, что плавление по вершинам и ребрам зерен происходит легче, чем по их граням, поскольку при плавлении по граням поверхность раздела между твердой фазой и жидкостью, которую необходимо создать, равна удвоенной площади расплавленной границы, в то время как при плавлении по ребру необходимо создать поверхность раздела, которая в  $\sqrt{3}$  раз больше площади расплавленной границы. Расплавленные ребра, действуя как концентраторы напряжения, могут привести к неудаче экспериментов по разделению зерен в поликристаллах. Предполагается, что в бикристаллах, где внутренние ребра зерен отсутствуют, плавится тонкое кольцо границы у поверхности образца. Модель Смита можно использовать для объяснения существования конечного интервала времени  $t^*$ , проходящего от начала обычного плавления до разделения по границе, и для объяснения того, почему  $t^*$  меняется при изменении условий эксперимента (табл. 5.1). Когда достигается точка плавления объемного материала, бикристалл начинает плавиться в местах пересечения границы с поверхностью образца. Поскольку тепловой поток распространяется от края образца к его центру, процесс плавления происходит преимущественно по границе по направлению к центру. Плавление границ, являющееся реальным результатом оплавления каждого зерна, приводит к образованию жидкого слоя, который уже не способен выдерживать приложенное напряжение. Повышение скорости нагрева приводит к увеличению скорости теплоподвода и, следовательно, к увеличению скорости продвижения фронта плавления и сокращению времени  $t^*$ . Зависимость  $t^*$  от напряжения можно объяснить зависимостью точки плавления от давления. Барический коэффициент температуры плавления границы может быть намного выше соответствующего коэффициента для объема зерна, поскольку на границе большинство атомов смещено из положений

равновесия, которые они обычно занимают в совершенной решетке (гл. 1). Зависимость  $t^*$  от чистоты материала можно объяснить влиянием примесных атомов на температуру плавления.

При обсуждении экспериментальных данных по разделению кристаллов по границам следует иметь в виду сделанные выше замечания. Вся совокупность экспериментальных данных, за исключением данных Памфри и Лайонса, указывает либо на отсутствие плавления границ [14, 15], либо на существование относительно небольшой разницы ( $\sim 0,1 - 0,3^\circ\text{C}$ ) между точкой плавления объема зерен и их границ. Эти результаты можно толковать двояко. Прежде всего, температуру плавления границ нельзя точно определить методом разделения кристаллов, поскольку силы связи, обусловленные тонким расплавленным слоем границы, препятствуют разделению двух зерен под действием приложенного напряжения. Плавление границ зерен может происходить при температурах более низких, чем это следует из опытов по разделению кристаллов по границам. По оценке Миллера и Чадвика [9], разделение по границе может происходить лишь в том случае, когда толщина расплавленного слоя между зернами составляет  $\sim 1$  мкм. В материале высокой чистоты такой расплавленный слой образуется лишь при температуре плавления всего объема. Сказанное выше согласуется с результатами исследований Вейнберга. Второе объяснение состоит в том, что одно из условий «г», «д», «е» (раздел теории плавления границ) выполняется для границ зерен в Sn и Al, так что в абсолютно чистых материалах плавление границ зерен оказывается невозможным. Сегрегация примесей определенного вида может, однако, изменить энергию, удельный объем и энтропию границы таким образом, что в металлах, содержащих примеси, плавление границ станет возможным. С этой точки зрения можно было бы объяснить противоречивость результатов Вейнберга и Чалмерса для Sn, а также Вайнберга, Шодрона и др. для Al, полученных на материалах различной чистоты (табл. 5.1). Однако, поскольку все авторы использовали очень низкие и почти одинаковые скорости нагрева, маловероятно, что указанные противоречия обусловлены неравновесной сегрегацией примесей. Лайонс и Памфри проводили свои исследования на поликристаллах при относительно высоких напряжениях. Не исключено поэтому, что на их результаты оказывала влияние концентрация напряжений на стыках границ. Большое различие между температурами плавления границ зерен в литых и отожженных образцах дает основание считать, что исследуемое явление, по крайней мере частично, обусловлено сегрегацией атомов примеси. Такое объяснение подтверждается результатами, полученными Буланже [23]. Обе группы авторов (Памфри, Лайонс и Буланже) использовали Al одной и той же чистоты. Однако температура плавления границ зерен, полученная Буланже при малых растягивающих напряжениях,

была в 10 раз ниже температуры, полученной Памфри и Лайонсом из опытов по разделению кристаллов при относительно высоких напряжениях.

Таким образом, можно заключить, что эксперименты по разделению кристаллов не дают пока безусловных доказательств существования плавления границ зерен. Учитывая, однако, высокую прочность расплавленной границы, нельзя считать, что эти исследования полностью отражают возможность плавления границ зерен.

Полезным инструментом для изучения плавления границ зерен является, по-видимому, метод внутреннего трения. Можно ожидать, что тонкие расплавленные границы, почти не чувствительные к растягивающим напряжениям, не способны выдерживать сдвиговые напряжения. Представляется, однако, сомнительным, что сдвиг по расплавленной границе возможен на макроскопические расстояния. Вследствие небольшой толщины расплавленной границы такому процессу будут препятствовать локальные неоднородности. Однако сдвиги на малые расстояния (порядка  $10 - 100 \text{ \AA}$ ), по-видимому, возможны. Поэтому следует ожидать, что измерения внутреннего трения могут дать информацию о существовании расплавленного слоя на границе зерна. Буланже [23] подтвердил применимость метода внутреннего трения для исследования плавления границ зерен. В металлах с относительно высокой концентрацией растворенных элементов ( $\sim 0,5\%$ ) наблюдается пик затухания при температурах, близких к температуре солидуса. Измерения на Al высокой чистоты (99,96 и 99,995%) показали, что температура этого пика растет с увеличением чистоты материала. Экстраполяция результатов, полученных на Al разной чистоты, на нулевую концентрацию приводит к выводу, что в абсолютно чистом Al температура пика затухания совпадает в пределах погрешности измерений с объемной точкой плавления. Следовательно, эксперименты по затуханию, обусловленному границами зерен, указывают на то, что в абсолютно чистом материале границы зерен плавятся при той же температуре, что и объем материала. Другое объяснение пика внутреннего трения, близкого к точке плавления, дал Фридель [28]. Пик внутреннего трения при температурах, близких к точке плавления, сильно зависящий от чистоты материала, он объясняет ползучестью Набарро — Херринга [29, 30].

Данные о плавлении границ зерен, полученные исследованием пористости и методом микрорадиографии, по-видимому, не имеют отношения к вопросу, обсуждаемому в настоящем разделе, поскольку в указанных исследованиях плавление обнаружено в областях, толщина которых составляет по крайней мере 4 мкм. (Это следует, в частности, из размера наблюдаемых трещин.) Такая толщина расплавленного слоя на четыре порядка больше «толщины» области границы. Эффекты, наблюдаемые методом микрорадиографии,

дают основание предполагать, что толщина расплавленного слоя обусловлена скоплением примесей на стыках кристаллов.

Исследование формы поверхности раздела твердая фаза — жидкость в Pb высокой чистоты с помощью светового микроскопа [19] не выявило плавления границ зерен. Это можно объяснить двумя причинами. Во-первых, тем, что границы зерен плавятся при той же температуре, что и внутренние области, и, во-вторых, низкой разрешающей способностью светового микроскопа. Поскольку толщина границы зерна мала ( $10^{-3}$  мкм), можно ожидать, что, если плавление границ зерен и происходит, оно не может быть обнаружено в оптическом микроскопе.

Электронно-микроскопические исследования убедительно показали, что плавление границы зерна происходит в области, которая распространяется менее чем на  $50 \text{ \AA}$  в каждую сторону от первоначального положения границы [20, 33]. Наблюдается также преимущественное плавление на стыках трех зерен. Данные электронной микроскопии свидетельствуют, по-видимому, в пользу существования плавления границ зерен. Однако, поскольку до сих пор не ясно, является ли наблюдаемый эффект равновесным, эти данные не могут рассматриваться как окончательное доказательство.

Итак, можно утверждать, что в настоящее время не существует бесспорных доказательств существования плавления границ зерен в чистых металлах. Наиболее веские доводы в пользу плавления границ зерен дает электронная микроскопия. С другой стороны, нет и таких данных, которые исключали бы возможность плавления очень узкой области между зернами шириной в несколько ангстрем при температурах ниже точки плавления объема материала. Наиболее убедительное экспериментальное доказательство отсутствия плавления границ зерен в абсолютно чистых материалах следует из данных внутреннего трения. Согласно этим данным, наблюдаемое плавление границ зерен связано, по-видимому, с сегрегацией атомов примеси. В пользу представлений о плавлении границ говорят исследования [31, 32], выполненные на пузырьковой модели. В этой модели влияние температуры имитируется вибрацией подложки. Эксперименты показали, что границы начинают утолщаться при «температурах» несколько ниже «точки плавления» подложки. Эти исследования подтверждают представления о том, что тонкий слой (вероятно,  $100 \text{ \AA}$  или меньше) границы зерна может расплавиться при «температуре», которая ниже точки плавления объема материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Takagi M., *J. Phys. Soc. Jap.*, **9**, 359 (1954).
2. King R., Chalmers B., *Prog. Met. Phys.*, **1**, 127 (1949).
3. Weinberg F., *Prog. Met. Phys.*, **3**, 105 (1958).

4. McLean D., *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1957; есть перевод: Маклин Д., Границы зерен в металлах, Металлургиздат, М., 1960.
5. Shewmon P. G., *Acta Met.*, **5**, 335 (1957).
6. Herring C., *Structure and Properties of Solid Surfaces*, University of Chicago Press, 1953, pp. 7—12, 35—40.
7. Li J. C. M., *J. Appl. Phys.*, **32**, 525 (1961).
8. Smith C. S., *Trans. ASM*, **45**, 533 (1953).
9. Miller W. A., Chadwick G. A., *Acta Met.*, **15**, 607 (1967).
10. Chalmers B., *Proc. Roy. Soc.*, **A175**, 100 (1940).
11. Chaudron G., Lacombe P., Yannaquis N., *C. R. Acad. Sci.*, **225**, 1972 (1948).
12. Chaudron G., Lacombe P., Yannaquis N., *Nature*, **162**, 854 (1948).
13. Pumphrey W. I., Lyons J. V., *J. Inst. Metals*, **82**, 33 (1953).
14. Weinberg F., Teghtsoonian E., *Acta Met.*, **5**, 455 (1957).
15. Weinberg F., *Acta Met.*, **6**, 535 (1958).
16. Berghezan A., Lacombe P., Chaudron G., *C. R. Acad. Sci.*, **231**, 576 (1950).
17. Trillat M. J. J., Fournier J., *Rev. Scient.*, **4** (1940).
18. Boulanger C., *Rev. Met.*, **50**, 768 (1953).
19. Bolling G. F., Winegard W. C., *Acta Met.*, **5**, 681 (1957).
20. Glicksman M. E., Vold C. L., *Acta Met.*, **15**, 1409 (1967).
21. Rosenhain W., Ewen D., *J. Inst. Met.*, **10**, 119 (1913).
22. Montariol F., Albert P., Chaudron G., *Rev. Met.*, **50**, 768 (1953).
23. Boulanger C., *Rev. Met.*, **51**, 210 (1954).
24. Маклин Д., см. [4].
25. Garofalo F., *Fundamentals of Creep and Creep Rupture*, Macmillan, 1966.
26. Averbach B. L., Felbeck D. K., Hahn G. T., Thomas D. A., *Fracture*, J. Wiley and Sons, 1959.
27. Smith C. S., *L'Etat Solide*, Solvay Conf., Brussels, 1952, p. 34.
28. Friedel J., *Diskussionstagung*, TH Aachen, 3—7 März 1958.
29. Nabarro F. R. N., *Report on Conf. on Strength of Solids*, Phys. Soc. London, 1948, p. 75.
30. Herring C., *J. Appl. Phys.*, **21**, 437 (1950).
31. Fukushima E., Ookawa A., *J. Phys. Soc. Japan*, **10**, 970 (1955).
32. Fukushima E., *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 139 (1957).
33. Glicksman M. E., Vold C. I., *The Solidification of Metals*, ISI P110, The Iron and Steel Institute, 1968.

## МИГРАЦИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Миграцией границы зерна называют перемещение границы вдоль нормали к ее поверхности. Скорость миграции границы зависит от различных параметров: от разориентации зерен, ориентации самой границы, температуры, концентрации примесей и т. п. Обычно способность к миграции характеризуют подвижностью границы  $\mu$ , которую определяют как скорость миграции, отнесенную к движущей силе. Во многих случаях (особенно при малых движущих силах) подвижность границы почти не зависит от движущей силы [1].

В разд. 6.1 этой главы мы рассмотрим различные методы, используемые для экспериментального исследования миграции. В разд. 6.2 будут обсуждаться сами экспериментальные результаты, а в разд. 6.3 — возможные механизмы и теория миграции границ зерен. В третьей же части обсуждаются результаты некоторых экспериментов, поставленных специально для проверки той или иной конкретной теории миграции границ зерен.

## 6.1. Экспериментальные методы

*Исследование первичной рекристаллизации*

Движущей силой миграции границы может служить энергия, накопленная в кристаллах в процессе пластической деформации. Достоинством этого типа движущей силы является ее воспроизводимость, поскольку вырастить монокристаллы одной и той же ориентации и затем деформировать их одинаковым образом можно сравнительно легко. Кроме того, эту движущую силу можно в довольно широких пределах изменять величиной деформации [2—7]. Недостаток указанной движущей силы состоит в том, что во многих случаях она термически нестабильна. Одновременно с миграцией границ происходит возврат запасенной энергии. При исследовании миграции границ методом первичной рекристаллизации образец отжигают в течение определенного промежутка времени при данной температуре и затем, определяя средний размер зерен, судят о скорости их роста при этой температуре. Размер зерен определяют двумя способами: прямым измерением с помощью свето-

вого микроскопа на плоской протравленной поверхности [8] и методом рентгеновской дифрактометрии, в котором используется гониометрическая печь [9, 10]. Первый способ требует термоциклирования, поскольку измерение размеров зерен обычно проводят при комнатной температуре. При втором способе измерения можно проводить, не прерывая отжига. Определяя размер зерен в функции времени, температуры отжига и т. д., можно получить параметры, характеризующие миграцию границ. Бурке и Тернбалл [11] с помощью некоторых упрощений получили из теории абсолютных скоростей реакций [12] уравнение, которое связывает скорость роста зерен с такими параметрами, как энтальпия и энтропия активации миграции границ. Уравнение Бурке и Тернбалла будет рассматриваться в следующем разделе при обсуждении экспериментальных данных по вторичной рекристаллизации.

Основная сложность экспериментов по первичной рекристаллизации (как уже упоминалось) состоит в непостоянстве движущей силы миграции границ. Был проведен ряд исследований для того, чтобы определить, остается ли движущая сила миграции, обусловленная деформацией кристаллов, постоянной при проведении соответствующих экспериментов. Карноп и Закс [13] наблюдали снижение кажущейся энергии активации миграции границ зерен при увеличении температуры. Этот результат можно объяснить тем, что движущая сила во время опытов уменьшается. Такой же вывод следует из данных Корнфельда и др. [14] и Андерсона и Мейля [15], рассмотренных совместно. Другие результаты обсуждаются в работах Либмана и др. [8, 16] и Грэхэма и Кана [9, 10]. Для дальнейшего выяснения этого вопроса Грин [17] провел эксперименты на Al (99,79% Al). Оказалось, что движущая сила, обусловленная деформацией материала, сильно снижается при высоких температурах отжига. Используя, однако, кристаллы определенной ориентации, можно получить в результате деформации и низкотемпературного отжига такую полигонизованную структуру матрицы, которая стабильна в сравнительно широком интервале температур [18].

*Исследование вторичной рекристаллизации*

После завершения первичной рекристаллизации холоднодеформированного металла новые зерна представляют собой относительно совершенные кристаллы. Тем не менее дальнейший отжиг приводит к миграции границ и в результате — к росту зерен. Наблюдения Карпентера и Элама [19] и Бурке [20], а также многочисленные более ранние исследования [11, 21—27] подтверждают вывод о том, что важной движущей силой процесса роста зерен является поверхностная энергия границ.

Исследование миграции границ зерен при вторичной рекристаллизации проводят двумя методами: методом непосредственного наблюдения за ростом единичного зерна на полированной поверхности и методом изучения роста зерен в объеме материала путем измерений диаметров многих зерен. Измерения такого рода обычно проводят через выбранные промежутки времени, определяя число зерен на единицу длины или площади полированной поверхности. Размер зерна определяют как средний размер многих зерен. Недостаток первого метода заключается в том, что рост зерна сдерживается свободной поверхностью [29, 30], поэтому наблюдаемое явление не характеризует рост зерен в объеме материала. Преимущества метода непосредственного наблюдения за ростом единичного зерна, однако, достаточно велики, поэтому ряд исследователей использовали этот метод.

Для того чтобы получить информацию о миграции границ из наблюдаемой кинетики роста зерен, необходимо знать соотношение между наблюдаемым средним диаметром зерна в образце и параметрами, которые характеризуют миграцию границ. Бурке и Тернбалл [11] получили из теории абсолютных скоростей реакций [12] следующее общее выражение для скорости роста зерна  $G$  в том случае, когда миграция обусловлена изотропной поверхностной энергией границы:

$$G = e \left( \frac{kT}{h} \right)^{-1} \lambda \frac{k\sigma V}{rRT} \exp \left[ \frac{\Delta S_A}{R} \right] \exp \left[ \frac{-Q_G}{RT} \right], \quad (1)$$

где  $e = 2,72$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $h$  — постоянная Планка,  $T$  — температура,  $\lambda$  — межатомное расстояние на поверхности раздела,  $K$  — постоянная порядка 1—3,  $\sigma$  — поверхностная энергия единицы площади границы,  $V$  — объем грамм-атома материала,  $Q_G$  — энергия активации процесса,  $\Delta S_A$  — энтропия активации,  $R$  — газовая постоянная,  $r$  — радиус кривизны границы.

Если допустить, что  $\sigma$  — величина постоянная и изотропная и что  $r \sim D$  ( $D$  — диаметр зерна), а  $dD/dt \sim G$ , то из уравнения (1) для изотермических условий следует

$$D^2 - D_0^2 = K\sigma Vt, \quad (2)$$

где  $D_0$  — размер зерна в момент  $t = 0$ , а  $D$  — размер зерна в момент времени  $t$ . Аналогичное уравнение было получено Фельсамом [31]. Рассматривая топологию зерна, Фельсам показал, что распределение диаметров зерен и межфазных углов описывается нормальной логарифмической кривой как в плоских сечениях, так и в пространстве. Основываясь на этих расчетах, Фельсам указал на некоторые меры предосторожности, которые необходимо предпринять при оценке размеров зерен на плоских сечениях. После

значительного роста зерна, когда  $D_0 \ll D$ , уравнение (2) упрощается:

$$D = (K\sigma Vt)^{1/2}. \quad (3)$$

Приемлемую модель идеального роста зерен дает поведение мыльной пены в частично откачанной камере. Некоторые ячейки пены растут за счет других, когда газ диффундирует сквозь стенки границ со скоростями, обратно пропорциональными радиусам кривизны границ. Этот радиус в свою очередь пропорционален разности давлений в соседних ячейках. Фишер [32] показал, что при росте ячеек мыльной пены  $D$  действительно пропорционален  $t^{1/2}$ . Однако в случае металлов уравнение (3) обычно несправедливо. Данные по росту зерен в металлах в изотермических условиях во многих случаях могут быть лучше представлены уравнением, предложенным Бекком и др. [28, 33]:

$$D = (Kt)^n, \quad (4)$$

причем  $K$  можно записать в виде

$$K = K_0 \exp(-Q_G/RT), \quad (5)$$

где  $K_0$  и  $n$  — постоянные,  $Q_G$  — энергия активации процесса миграции,  $T$  — температура. Уравнение (4) справедливо, когда размер растущего зерна велик по сравнению с его первоначальным размером. При использовании уравнений (4) и (5) для определения энергии активации миграции границы зерна из экспериментов по вторичной рекристаллизации возникают две трудности. Из графика зависимости размера зерна от времени изотермического отжига становится очевидным, что рост зерна прекращается при относительно небольших временах, когда достигается его некоторый предельный размер, характерный для данной температуры. Следовательно, уравнение (4) справедливо лишь тогда, когда  $D$  намного меньше этого критического размера. Существование критического размера при росте зерна может быть обусловлено закреплением границы на поверхности или взаимодействием границы с включениями (частицами). Так, Маллинз [30] показал, что поверхностная канавка, образовавшаяся в месте выхода границы зерна на поверхность, может остановить миграцию границы. Данн [34], используя метод Маллинза, нашел, что критический размер зерна в свободном от включений тонком листе должен быть равен удвоенной толщине листа. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями [28].

Вторая трудность при использовании уравнений (4) и (5) заключается в том, что показатель степени  $n$  зависит от температуры. При  $n = 0,5$  уравнение (4) эквивалентно уравнению (3), однако значения  $n$ , полученные для металлов, намного меньше 0,5 и, кро-

пример, граница с наиболее высоким приведенным сдвиговым напряжением обнаруживает самую низкую скорость проскальзывания. Некоторые границы обнаруживают проскальзывание даже в направлении, противоположном направлению приложенного сдвигового напряжения. Этот эффект обусловлен, по-видимому, сложным напряженным состоянием в поликристаллическом образце. Возможно, что на некоторых границах направление приведенного сдвигового напряжения противоположно направлению внешнего сдвигового напряжения. Экспериментальные результаты о направлении проскальзывания в поликристаллах несколько проще. Направление проскальзывания определяется, по крайней мере в наибольшей степени, направлением максимального сдвигового напряжения, хотя и существуют значительные отклонения от этой закономерности [88]. Приблизительно для 20% наблюдаемых случаев было обнаружено проскальзывание в направлении, противоположном направлению внешнего сдвигового напряжения. Как наблюдаемая величина, так и направление проскальзывания указывают на чрезвычайно неоднородное распределение напряжений в образцах. Это обусловлено, по-видимому, деформацией в зернах. Более того, пластическая деформация в кристаллах и упругая анизотропия могут привести к большому различию между локальным и средним напряжениями сдвига.

При исследовании относительной ориентации соседних зерен было эмпирически установлено [88], что величина проскальзывания в сплаве Al — 1% Mg в первом приближении пропорциональна  $\sin \theta \cdot \cos \omega$ , где  $\theta$  — угол между направлениями скольжения в двух зернах, а  $\omega$  — угол между линиями пересечения плоскостей скольжения двух зерен с границей зерна. Этот результат отличается от соотношения Райнса и др. [15], которые на основе своих наблюдений на бикристаллах Al заключили, что проскальзывание является линейной функцией  $\theta + \omega$ . На направление проскальзывания по границам, по-видимому, влияет также ориентационное соотношение между зернами. Мулендо и Грант [88] отметили, что на границах, для которых угол  $\omega$  мал, направление проскальзывания стремится быть компланарным с направлением скольжения в зернах.

*Вклад проскальзывания в удлинение поликристаллического образца.* Обычно величина проскальзывания по границам зерен пропорциональна полному удлинению  $\epsilon_t = \epsilon_{gb}/\lambda$  образца [4, 37, 74, 76, 99]. Однако наблюдались отклонения от линейности, например в  $\beta$ -латуни [77], Al и сплаве Al — Mg [88, 93] и в сплаве Pb — Tl [96]. В  $\beta$ -латуни, Al и Al — Mg величина  $\lambda$  непрерывно снижается с увеличением деформации ползучести, но в сплаве Pb — Tl она остается постоянной вплоть до деформации 5% и затем снижается. Полагают, что снижение  $\lambda$  при увеличении  $\epsilon_t$  связано с зубчатостью границ, развивающейся при проскальзывании [99].

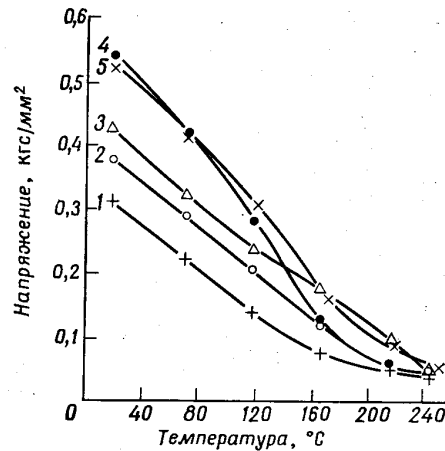
Вклад проскальзывания по границам зерен в полную деформацию поликристалла сильно зависит от напряжения, температуры, состава и размера зерна и меняется в широких пределах (от менее 1 до 95% полной деформации). Большое количество данных о величинах  $\lambda$  в различных металлах и при различных условиях проведено в работе Джифкинса [7]. С ростом температуры  $\lambda = \epsilon_{gb}/\epsilon_t$  обычно увеличивается. Имеются, однако, некоторые исключения. Для Al  $\lambda$  увеличивается между 100 и 300°C, а затем остается постоянной [37]. Брунер и Грант [93] обнаружили, что в Al и сплавах Al — Mg величина  $\lambda$  растет до максимума между 290 и 370°C, а затем уменьшается. В некоторых материалах ( $\beta$ -латунь, нержавеющая сталь и Al) [32, 77, 94, 97]  $\lambda$  почти не зависит от температуры. Необходимо, однако, подчеркнуть, что почти все опубликованные значения  $\lambda$  получены из измерений на поверхности. В одном из последующих разделов будет дано обоснование того, что наблюдения на поверхности не всегда отражают процессы проскальзывания по границам зерен внутри образца. Это обстоятельство может быть причиной некоторых противоречий в опубликованных результатах.

*Влияние структурных изменений в зернах на проскальзывание по границам.* Влияние структуры решетки на проскальзывание по границам исследовалось Мартином и др. [77] на поликристаллических образцах  $\beta$ -латуни (51,2% Cu) в интервале температур 450—550°C. Использование  $\beta$ -латуни в качестве объекта исследования обусловлено тем обстоятельством, что этот материал дает отчетливые смещения по границам выше 400°C, а при температуре 470°C испытывает превращение порядок — беспорядок, которое резко упрочняет кристаллы. Из наблюдений величины скачков смещения вдоль границ зерен и скорости ползучести в функции температуры авторы пришли к заключению, что смещение вдоль границ не зависит от превращения порядок — беспорядок. Оказалось, что проскальзывание по границам зерен полностью контролируется деформацией в кристаллах. Наблюдаемое резкое изменение скорости ползучести образцов при 470°C может быть целиком отнесено к увеличению прочности зерен.

*Влияние выделений* на скорость проскальзывания изучалось в сплавах Cu — 0,37% Be [37] и  $\gamma$ -Fe [100]. Поскольку в обоих сплавах выделение по границам зерен отсутствовало, любое заметное влияние выделения на проскальзывание по границам приписывалось деформации зерен. В обеих работах было найдено, что выделение в кристаллах (упрочнение) снижает общую деформацию при ползучести. По аналогии с выводами, сделанными для  $\beta$ -латуни [77], предполагается [37, 100], что скольжение в кристаллах контролирует процесс проскальзывания по границам зерен. Этот результат согласуется с данными о соотношении между деформацией в зернах и проскальзыванием по границам, полученными в бикристаллах (см. предыдущий раздел).



**Влияние растворенных атомов и частиц второй фазы.** Влияние растворенных атомов на скорость проскальзывания по границам зерен в поликристаллических твердых растворах изучалось на сплавах Pb — Fe, Pb — Te и Pb — Sb [101]. Скорость проскальзывания снижалась всеми тремя легирующими элементами (Fe, Te и Sb). Это снижение было почти пропорционально разнице атомных объемов Pb и соответствующих элементов вплоть до пре-



Фиг. 7.25. Температурная зависимость относительного напряжения при 3%-ной деформации для свинца и его сплавов: 1 — чистый Pb; 2 — Pb + 2% Te; 3 — Pb + 0,02% Te; 4 — Pb + 0,5% Sb; 5 — Pb + 0,02% Te [101].

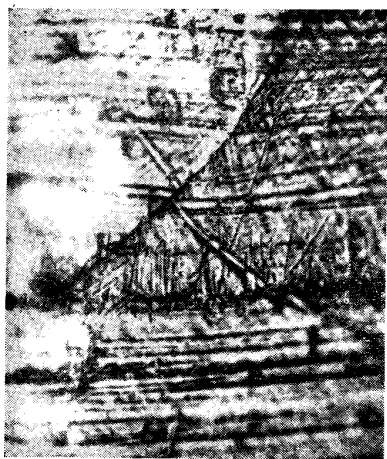
дела растворимости. Температурная зависимость относительного напряжения при 3%-ной деформации для свинца и его сплавов показана на фиг. 7.25. Скорость деформации равнялась 0,1%/мин. Исследования при более высоких скоростях деформации с одновременным измерением величины проскальзывания по границам показали, что деформация при низких скоростях обусловлена главным образом проскальзыванием по границам зерен. Предполагается поэтому, что увеличение  $\sigma$  в сплавах качественно отражает упрочнение границ зерен растворенными атомами. Поскольку Sb сильно упрочняет кристаллы, часть увеличения  $\sigma$ , вызванного Sb, можно объяснить твердорастворенным упрочнением.

Данные о проскальзывании по границам в сплавах, содержащих выделения второй фазы по границам зерен, были получены при испытании соответствующих материалов на ползучесть. Для таких исследований в принципе пригодны два типа сплавов. В систе-

мах, где растворимость второго компонента высока при высоких и мала при низких температурах, частицы выделений могут быть получены соответствующей термообработкой. Системами этого типа являются сплавы Al—Cu [84, 101—104], Mg—Ce и Mg—Al [105, 106]. Сопrotивление этих материалов ползучести очень резко снижается при тех температурах, когда начинается растворение или укрупнение выделившихся частиц. Это обстоятельство позволяет определить второй класс двухфазных материалов. В них нерастворимые частицы или пленки распределены внутри материала методами порошковой металлургии или внутреннего окисления. Примерами таких материалов являются: спеченный Al, содержащий окись алюминия (САП); никель, содержащий дисперсные частицы ThO<sub>2</sub> (ТД-никель); серебро с дисперсными частицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и медь с частицами GeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Вe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или SiO<sub>2</sub>, полученными методом внутреннего окисления. Результаты исследований проскальзывания по границам в двухфазных материалах можно резюмировать следующим образом: 1) выделения по границам зерен не исключают проскальзывание по границам; 2) скорость проскальзывания в результате выделения частиц на границах снижается; 3) в большинстве случаев наблюдается инкубационный период проскальзывания по границам, величина которого возрастает с увеличением размеров выделений по границам зерен; 4) если вдоль границ зерен образуется зона, обедненная выделениями, то отношение величины сдвига в зерне к величине сдвига по границе снижается. Например, в сплавах Al—3% Cu [84] обнаружена связь между шириной зоны, обедненной выделениями, и вкладом сдвига по границам зерен в полную деформацию образца; 5) даже на ранних стадиях проскальзывания по границам может происходить миграция границы зерна, результатом которой является гофрирование первоначально прямой границы. Эффект торможения границы большими частицами может привести к изгибу границы между частицами. Возможно, что миграция границ на ранних стадиях деформации ответственна за наблюдаемый инкубационный период; 6) величина проскальзывания по границам зависит как от объемной доли частиц в границе, так и от их распределения (по размерам и форме). Пластинчатые выделения допускают большее проскальзывание по границам, чем игольчатые.

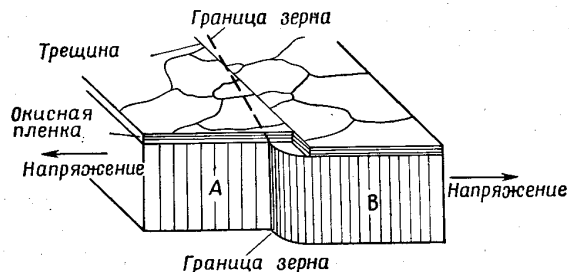
**Низкотемпературное проскальзывание.** Проскальзывание по границам зерен обычно наблюдается при температурах выше 0,4  $T_m$  ( $T_m$  — температура плавления). Однако в ряде работ описано проскальзывание по границам, наблюдаемое при очень низких температурах. Проскальзывание по границам наблюдалось, например, в Mg при 78 К (0,08  $T_m$ ) [107], в Al при 40 К (0,04  $T_m$ ) [108], в Fe при 4,2 К [109] и в Al при 4,2 К [108]. Пример проскальзывания по границам при низких температурах показан на фиг. 7.26 [108]. Исследовался Al (99,995%). Проскальзывание по границам зерен об-

наруживается по смещению инструментальных меток и рисок на границах зерен. Образец испытывался при 4,2 К. Помимо результатов, приведенных выше, опубликованы результаты ряда других исследований проскальзывания по границам в Mg и Al при комнатной температуре [108, 110, 111].



Фиг. 7.26. Низкотемпературное проскальзывание по границам в алюминии (99,995% Al) при 4,2 К.  $\times 1000$ . [108].

Перриман и Блэд [112] наблюдали проскальзывание по границам зерен при комнатной температуре в сплаве Al — 10% Zn. Джифкинс и Лангдон [113] частично повторили перечисленные выше эксперименты и пришли к выводу, что некоторые из опубликованных данных о проскальзывании по границам зерен при низких температурах в действительности обусловлены сдвигом вблизи границы зерна. Механизм, предложенный этими авторами, иллюстрируется на фиг. 7.27. Под действием сдвигового напряжения, отмеченного стрелками, два зерна A и B деформируются без проскальзывания по границам зерен. Если под действием приложенного напряжения зерно A растягивается легко, а зерно B с трудом, то это приводит к деформации вблизи границы, показанной на фигуре. Если окисная пленка на поверхности образца не способ-

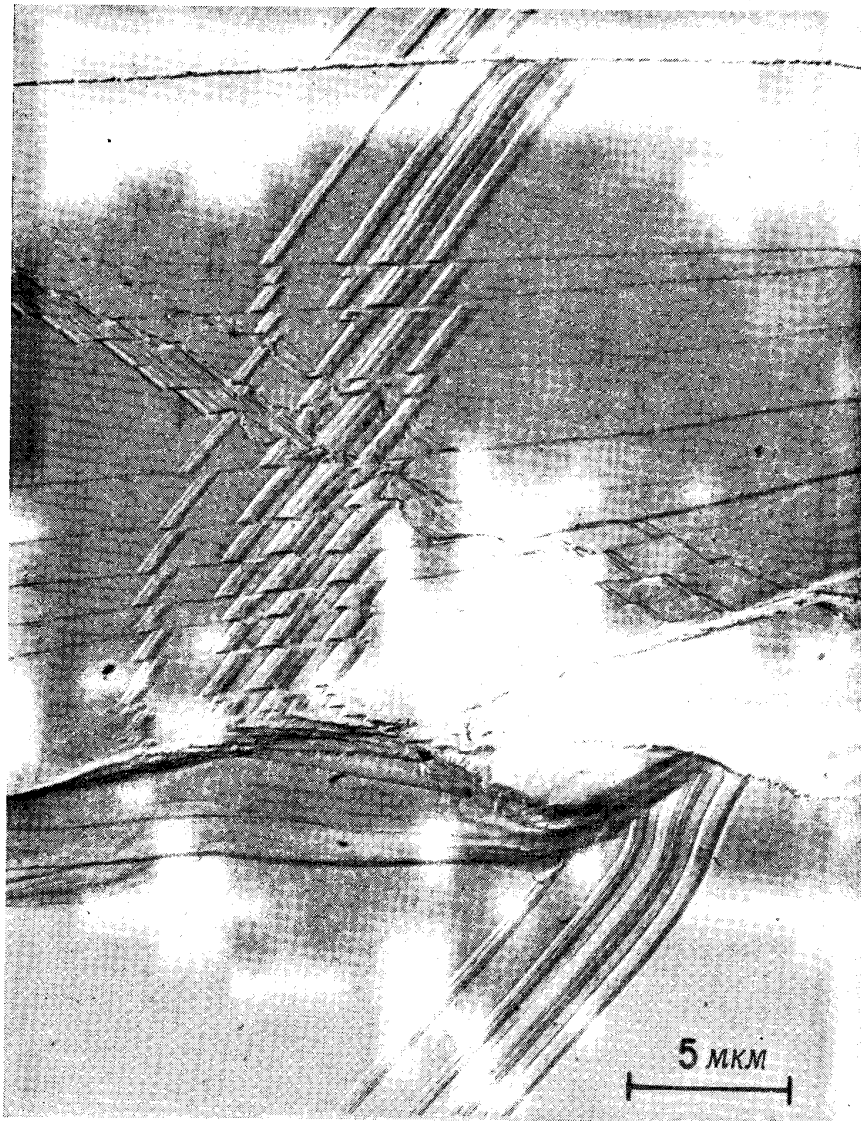


Фиг. 7.27. Схема, показывающая, каким образом деформация в зерне B может привести к проскальзыванию по границе в виде ступеньки (лицевая сторона) и каким образом окисная пленка участвует в формировании смещения (тыльная сторона) [113].

на выдержать высокую локальную деформацию, на ней образуется трещина (не обязательно строго параллельно границе зерна), которая может привести к смещению меток и имитации скольжения по границам. Возможно, что этот механизм объясняет некоторые наблюдения на Al (и, очевидно, на Mg), однако маловероятно, что он применим ко всем результатам.

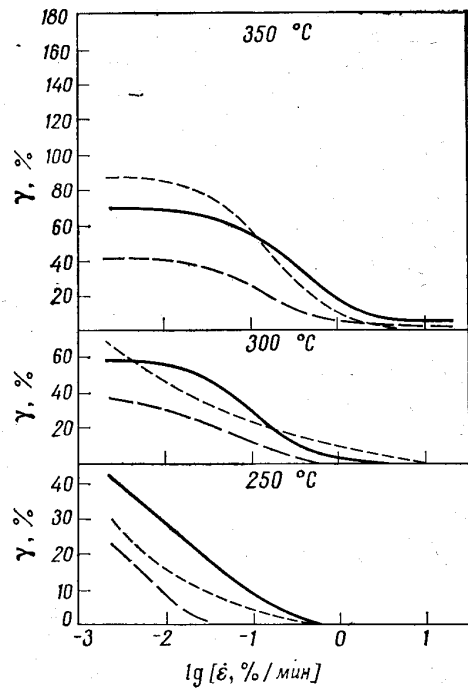
*Взаимодействие между проскальзыванием по границам зерен и миграцией.* Чанг и Грант [72] обнаружили, что при ползучести проскальзывание по границам зерен и миграция границ являются попеременными процессами. Наблюдаемый циклический характер кривых смещение — время для проскальзывания по границам был приписан чередованию проскальзывания и миграции. Аналогичный результат был получен Като [65] для бикристаллов Al, а также Коулингом и Робертсом [64] для бикристаллов Mg. Авторам последней работы удалось связать величину проскальзывания с количеством циклов проскальзывание — миграция, т. е. с величиной миграции, наблюдаемой металлографически. Связь между проскальзыванием по границам и миграцией была обнаружена также при ползучести Al высокой чистоты (99,999%) [90]. На электронной микрофотографии (фиг. 7.28) показаны миграция и проскальзывание по границе зерна. Виден прерывистый характер миграции. Сегменты царапин остаются прямыми линиями, откуда следует, что граница большую часть времени покоится, чем мигрирует. Такое скачкообразное движение границы приводит к зигзагообразной форме царапин. На основе этих наблюдений и того факта, что проскальзывание и миграция начинаются и заканчиваются в одно и то же время, был сделан вывод о том, что миграция является прямым следствием проскальзывания по границам зерен. Полагают, что связь между двумя процессами обусловлена энергией деформации, поскольку в зоне сдвига образуются дислокации. Эта энергия является движущей силой локальной миграции. Аналогичные выводы были сделаны другими авторами [4, 12], наблюдавшими одновременно проскальзывание и миграцию границ.

Существует, однако, довольно большое число работ, из которых следует, что проскальзывание по границам зерен не обязательно сопровождается миграцией границ. Циклические смещения двух зерен, наблюдаемые при проскальзывании по границам (кривая E, фиг. 7.3), не обязательно свидетельствуют о миграции границ, как это предполагается в работе [20]. Действительно, измерения Интрагера и Мэчлина [18], в которых было достигнуто высокое разрешение, показали, что циклическую кривую смещение — время можно получить без какой-либо миграции границ. Наиболее вероятно, что скачкообразные кривые смещение — время обусловлены торможением проскальзывания по границам зерен, а не чередованием миграции и проскальзывания. Поэтому нет необходимости связывать в общем случае цикличность кривой смещение —



Фиг. 7.28. Электронные микроснимки, показывающие связь проскальзывания по границам зерен и миграции границ в алюминии при ползучести [90].

время с чередованием проскальзывания и миграции. Маклин [114] провел одновременное исследование процессов проскальзывания и миграции в Al и нашел, что кривые смещение — время похожи на соответствующие кривые ползучести. Джифкинс [7] получил такой же результат для Pb. Маклин на основе этих результатов заключил, что миграция и проскальзывание не связаны так, чтобы один из процессов контролировал другой. Существуют три довода в пользу этого заключения: различие кажущихся энергий активации указанных процессов, нелинейное соотношение между средней скоростью миграции и средней скоростью проскальзывания и большое различие между предполагаемой и наблюдаемой скоростями миграции. Джифкинс [7] подверг недавно выводы Маклина критике. Для того чтобы ответить на вопрос, почему миграция границ во многих случаях связана с проскальзыванием по границам зерен, Литтон и др. [66] определили плотность дислокаций на границах зерен при проскальзывании. Их результаты свидетельствуют о том, что при проскальзывании по границам зерен может быть получена высокая локальная плотность дислокаций на границе. Дислокации перестраиваются в стенки субзерен и оказывают силовое воздействие на границу зерна. При понижении энергии системы граница зерна мигрирует из первоначального прямого положения и принимает гофрированную форму. Миграция продолжается до тех пор, пока поверхностная энергия границы не уравновесит поверхностную энергию дислокационных стенок. Образование дислокационных стенок снижает, по-видимому, локальные изгибающие напряжения в решетке. Поэтому миграция границ не связана, очевидно, с проскальзыванием по границам, а является следствием локальных нарушений формы исходной границы или скольжения в зернах. Однако, если опыты по проскальзыванию по границам зерен проводить при очень малых скоростях деформации (малых нагрузках), неоднородная зона сдвига у границы зерна может не образоваться, и миграция границы поэтому происходить не будет. Это предположение подтверждается двумя видами экспериментов. Локальные нарушения на границе могут быть получены выделением на ней нерастворимых частиц. Результаты исследований, о которых уже говорилось в разделе о проскальзывании по границам в материалах, содержащих выделения частиц, указывают на то, что в двухфазных сплавах на начальной стадии проскальзывания по границам зерен интенсивно протекает миграция границ. Второй группой экспериментов, подтверждающих идею о том, что проскальзывание по границам и миграция не обязательно связаны друг с другом, являются эксперименты на бикристаллах, с помощью которых можно показать, что проскальзывание по границам величиной до 10 мкм может происходить без заметной миграции (см. раздел о проскальзывании по границам зерен в бикристаллах).



Фиг. 7.29. Вклад  $\gamma$ -проскальзывания по границам зерен в полную деформацию ползучести  $\dot{\epsilon}$  поликристаллического алюминия в функции скорости деформации для размеров зерен:  $3 \text{ мм}^{-1}$  (длинные штрихи),  $6 \text{ мм}^{-1}$  (короткие штрихи) и  $10 \text{ мм}^{-1}$  (сплошная линия) [34].

Итак, экспериментальные результаты дают основание считать, что проскальзывание по границам зерен может быть связано с миграцией границ. Однако миграция границ не является, очевидно, предпосылкой проскальзывания по границам зерен.

*Расхождение результатов измерений на границах зерен внутри образца и на поверхности.* В большинстве исследований деформации поликристаллических образцов измерения проводились на поверхности. Возникает вопрос, отражают ли результаты измерений на поверхности свойства зерен внутри образца, поскольку условия совместности для зерен внутри образца и на поверхности различны; более того, известно, что свободная поверхность может сильно изменять плотность и распределение дислокаций и точечных дефектов. Первая попытка получить ответ на этот вопрос была сделана Рахингером [71]. Он провел совместное исследование про-

скальзывания по границам зерен на поверхности и внутри поликристаллических образцов. Измерения на поверхности проводились методом меток. Для исследования процессов внутри образца использовалась описанная выше методика, связанная с определением формы зерен. Результаты, полученные двумя методами, показали, что вклад проскальзывания по границам зерен в общую деформацию меняется от 20% на поверхности до 85% на глубине, равной двум диаметрам зерна. Недавно метод Рахингера был использован Дэвисом и др. [34] для определения вклада ( $\gamma$ )-проскальзывания по границам в полное удлинение поликристаллического образца Al (99,99%) при ползучести в функции скорости деформации и температуры. Результаты [34] представлены на фиг. 7.29. Значения  $\gamma$  малы при высоких скоростях деформации, но растут с уменьшением скорости деформации, достигая некоторого «плато» при очень низких скоростях. Эти результаты указывают на то, что результаты измерений проскальзывания по границам зерен, выполненные на поверхности, отличаются от результатов измерений, выполненных в глубине, тем больше, чем меньше скорость деформации, или, другими словами, чем выше вклад проскальзывания по границам зерен в полную деформацию образца. Аналогичные выводы были сделаны Андраде и Кеннеди [115] при исследовании влияния размеров образца на ползучесть поликристаллов Pb. При объяснении результатов [115] предполагалось, что существует «слабый» поверхностный слой, равный  $1/3$  среднего диаметра зерна. Это в свою очередь предполагает различие в способах деформации поверхности и внутренних объемов образца. Такой же вывод был сделан Брунером и Грантом [116] из экспериментов по ползучести. Результаты измерения Рахингера [71] достаточно хорошо согласуются с результатами других авторов, которые обсуждались в работе [76]. Поэтому было признано, что исследования на поверхности поликристаллов не отражают процессов внутри образца. Тем не менее в проведенных недавно исследованиях [82, 117, 118] не удалось обнаружить различия в проскальзывании по границам на поверхности и внутри образца. Поэтому вопрос о достоверности измерений, выполняемых на поверхности образцов, все еще остается открытым. Другой путь решения вопроса о соотношении результатов исследований проскальзывания по границам на поверхности и внутри образцов указали Ишида и др. [82]. Они использовали метод внутренних меток (см. раздел об экспериментальных методах исследования проскальзывания в поликристаллах) и не обнаружили существенной разницы между величинами проскальзывания на поверхности и внутри образцов. Совместные измерения по методу Рахингера дали аналогичные результаты. Абсолютные значения проскальзывания по границам зерен, полученные методом Рахингера, были намного выше значений, полученных методом меток. Поэтому был сделан вывод о не-

пригодности метода Рахингера. Результаты Ишида и др. [82], полученные методом меток, были в свою очередь поставлены под сомнение Стевенсом [8], поскольку в работе [82] отсутствовал статистический анализ результатов. Безотносительно к этой дискуссии можно ожидать, что метод исследования формы зерна переоценивает вклад проскальзывания в полную деформацию. Одной из возможных причин этого может быть «округление» зерен внутри образца посредством миграции границ, которое приводит к занижению величины удлинения зерна и соответственно к большим значениям вычисляемого проскальзывания по границам зерен. Однако экспериментально было показано [119], что это возражение справедливо не при всех условиях испытаний. В настоящее время вопрос о достоверности измерений на поверхности все еще является предметом дискуссии. По-видимому, использование внутренних меток можно считать наиболее надежным методом разрешения противоречий в экспериментальных результатах.

### 7.3. Модели проскальзывания по границам зерен

В настоящее время, по-видимому, не существует такой модели проскальзывания по границам зерен, которая способна была бы объяснить все экспериментальные результаты. Из предыдущих разделов очевидно, что результаты различных экспериментальных исследований проскальзывания по границам достаточно противоречивы, и в настоящее время не представляется возможным построить на их основе стройную систему выводов. По этой причине нельзя с определенностью сказать, какая из обсуждаемых ниже моделей проскальзывания по границам наиболее верна. Различные модели отличаются главным образом тем, какой механизм принимается в качестве основного контролирующего скорость проскальзывания. Предложено два таких механизма: а) релаксация короткодействующих полей деформации на выступах, т. е. на самой границе; б) релаксация дальнедействующих полей деформации путем скольжения в прилегающих зернах.

В разд. 7.3.3 мы обсудим атомные модели проскальзывания по границам, существующие в настоящее время.

#### 7.3.1. Теории релаксации короткодействующих напряжений

В модели проскальзывания по границам зерен, предложенной Кингом и Чалмерсом [3] и в слегка видоизмененном виде рядом других авторов [17, 18, 26, 32, 37, 64, 120, 126], неупругое проскальзывание рассматривается как способ релаксации сдвиговых напряжений на плоской части границы. Благодаря этой релаксации на нерегулярностях границы создается концентрация напря-

жений, которая противодействует внешнему сдвиговому напряжению; поэтому скорость проскальзывания быстро снижается уже после очень малых смещений. Начальные неупругие смещения зависят от распределения препятствий и могут составлять по порядку величины несколько параметров решетки. В конце концов внутренние напряжения на границе уравнивают внешние сдвиговые напряжения. Дальнейшее проскальзывание оказывается возможным лишь после частичного снятия внутренних напряжений. Внутренние напряжения могут сниматься частично или полностью при сдвиге или перемещении нерегулярностей на границе. Таким образом, скорость дальнейшего сдвига на границе будет определяться деформационным смещением препятствий (нерегулярностей). Согласно этой модели, характер релаксации на границе может быть определен лишь в экспериментах по исследованию неупругости. Такая модель находит экспериментальное подтверждение двух типов: 1) скорость проскальзывания, определяемая в экспериментах по неупругости, на порядок выше скорости проскальзывания, определяемой в экспериментах по проскальзыванию по границам зерен; 2) эксперименты на бикристаллах, в которых образцы подвергаются вначале сдвигу в одном, а затем в обратном направлении, можно непосредственно объяснить с помощью этой модели: высокая скорость сдвига в обратном направлении обусловлена концентрацией напряжений, вызванной проскальзыванием в прямом направлении. Поскольку для релаксации таких напряжений и создания новой концентрации напряжений необходимо очень небольшой сдвиг, можно ожидать быстрого снижения скорости проскальзывания в обратном направлении. Детальное объяснение экспериментальных результатов по проскальзыванию по границам зерен в рамках этой модели зависит от природы препятствий. В литературе рассматривается ряд таких препятствий: тройные точки [35], зубчатость, обусловленная пересечением субграниц с границей зерна [35, 37], ростовые выступы [30, 120, 121] или выступы, обусловленные скольжением в зернах [122]. Все модели, описанные ниже, основаны на предположении, что макропроцесс проскальзывания контролируется выступами на границе [3]. Отличие моделей друг от друга заключается главным образом в интерпретации природы препятствий и процессов, посредством которых препятствия снимаются (сдвигаются) и образуются вновь. Коулинг и Робертс [64] предполагают, что наблюдаемое макроскопическое проскальзывание по границе зерна складывается из большого числа малых сдвигов. Смещение в каждом элементарном процессе сдвига равно по порядку величины нескольким постоянным решеткам, т. е. является смещением, о котором говорил в свое время Ке [123].

Согласно модели Коулинга и Робертса [64], неупругий сдвиг приводит к концентрации напряжений на любой нерегулярности

границы. Возврат внутренних напряжений осуществляется путем миграции границы, которая «захватывает» область сдвига и создает новую поверхность раздела для следующих процессов сдвига. Коулинг и Робертс обнаружили примерное соответствие между числом элементарных сдвигов и числом наблюдаемых следов смещения границы. Предполагается, что взаимодействие между скольжением в кристалле и проскальзыванием по границам зерен отсутствует. Эта модель недавно была подвергнута критике на основе анализа распределения упругой энергии деформации на границе [8].

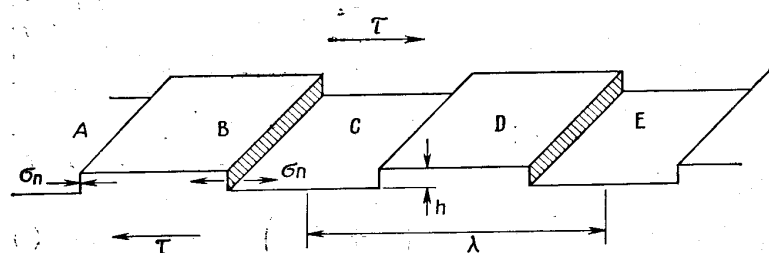
Модель, подобная модели Коулинга и Робертса, была предложена Паттиком и Кингом [17], которые наблюдали постоянную начальную скорость проскальзывания. По мнению Паттика и Кинга проскальзывание по границам на очень ранних стадиях является чистым неупругим сдвигом. Этот сдвиг приводит к концентрации напряжений на нерегулярностях границы. Поля напряжений на этих нерегулярностях приводят к миграции границ, которая снижает одни и образует новые нерегулярности почти с постоянной скоростью. Проскальзывание замедляется, если образуется особенно большая нерегулярность. По утверждению авторов, они смогли получить экспериментальное подтверждение того, что проскальзывание по границам зерен удаляет нерегулярности на границе, используя метод разделения двух кристаллов Sn в Hg. После проскальзывания гофрирование границ не наблюдалось. Образцы, в которых проскальзывание отсутствовало, обнаружили нерегулярности на границах зерен.

Наличие выступов (нерегулярностей) на границе зерна играет важную роль в модели Маклина и Фармера [37]. В этой модели постулируется, что проскальзывание по поверхности границы имеет место до тех пор, пока оно не останавливается нерегулярностями, блокирующими зерна. Напряжения концентрируются на выступах. Благодаря этим напряжениям выступ в конце концов сдвигается, способствуя лавинному проскальзыванию. При сдвиге выступа в оба кристалла испускаются дислокационные петли; это напоминает отчасти образование дислокаций под действием индентора [124]. Предполагается, что движение дислокаций через выступы определяет скорость процесса проскальзывания.

В теории Интратера и Мэчлина [18] предполагается, что при «чистом» проскальзывании по границам зерен релаксация напряжений посредством неупругого сдвига осуществляется на очень малой площади границы. Эта площадь ограничивается «ступеньками» на границе. Под действием приложенного сдвигового напряжения «ступеньки» мигрируют вдоль границы, так что площадь очага релаксации увеличивается. Когда очаг релаксации становится достаточно большим, наблюдается взрыв проскальзывания с разрушением ступенек границы. Этот процесс приводит к периодич-

ности проскальзывания, что объясняет наблюдаемые скачки на кривой смещение — время [18]. Независимо от того, происходит ли пластическое течение у ступеньки или вблизи границы, очевидно, что вдоль границы имеется очень большая неоднородность плотности упругой энергии, которая может привести к образованию новых ступенек. Эти ступеньки должны сдерживать дальнейшее проскальзывание до тех пор, пока вся последовательность событий не повторится снова.

Недавно Джифкинс и Сноудон [26] на основе исследования чувствительности проскальзывания к напряжению предположи-



Фиг. 7.30. Граница, содержащая периодический ряд ступенек [126].

ли, что проскальзывание по границам при низких напряжениях контролируется диффузионным механизмом: диффузией от выступов в границу под действием растягивающих напряжений и от границы к выступам под действием сжимающих напряжений. Посредством этого механизма двойные выступы движутся вдоль границы. Расчеты, основанные на этой модели, дают величину скорости проскальзывания, которая почти согласуется с экспериментальными данными. Расчеты Джифкинса и Сноудона можно оспаривать [125], поскольку в них не учитывается концентрация напряжений на выступах. Более общий расчет скорости проскальзывания по границам зерен, основанный на той же модели, был проведен недавно [126] для границы, содержащей случайно распределенные неровности. Основные идеи расчета и физически наиболее важные результаты могут быть получены из рассмотрения простого случая проскальзывания по границе, которая содержит ряд периодически расположенных ступенек (фиг. 7.30). Мы решим здесь лишь эту частную задачу. Проскальзывание для границы более сложной формы рассмотрено в оригинальной работе [126].

Допустим, что напряжение сдвига  $\tau$  приложено к почти плоской границе, которая содержит периодически расположенные выступы высотой  $h$ , отстоящие друг от друга на  $\lambda/2$  (фиг. 7.30). Для механического равновесия необходимо, чтобы нормальное напряжение  $\sigma_n$ , развивающееся на выступах, было равно

$$\sigma_n = \tau \frac{\lambda}{2h}.$$

Благодаря нормальному напряжению  $\sigma_n$  химический потенциал  $\mu$  вакансий меняется на величину  $\sigma_n \Omega$  ( $\Omega$  — атомный объем). Это локальное изменение потенциала создает градиент химического потенциала  $\Delta\mu$  между ступеньками

$$\nabla\mu = \frac{2\sigma_n\Omega}{\lambda/2} = \frac{2\tau\Omega}{h}. \quad (3)$$

Для стационарного процесса проскальзывания этот градиент потенциала обеспечивает поток вакансий от ступенек  $B$  и  $D$  к ступенькам  $A$  и  $C$  (фиг. 7.30) (ползучесть Набарро — Херринга) [127, 128]. Упомянутый поток вакансий создает перенос материала между ступеньками в обратном направлении и, следовательно, сдвиг по границе. Из уравнения Эйнштейна (поток, обусловленный градиентом потенциала) скорость результирующего сдвига по границе будет определяться выражением

$$\dot{u} = \frac{\tau\Omega}{kT} \frac{\lambda}{h^2} \left( D' + \frac{2\delta}{\lambda} D \right), \quad (4)$$

где  $D$  и  $D'$  — коэффициенты диффузии в объеме и по границам зерен соответственно, а  $\delta$  — толщина границы. Методом [126] можно рассчитать проскальзывание по границам более сложной формы. Было показано, что скорость проскальзывания по границам, форма которых может быть описана одномерными рядами Фурье, всегда определяется выражением типа уравнения (4). Из уравнения (4) можно сделать следующие заключения. Диффузия в объеме преобладает, когда нарушения имеют большую длину волны, а также при высоких температурах, когда отношение  $D/D'$  мало. В том случае, когда преобладает диффузия по границе, скорость проскальзывания зависит только от высоты ступенек  $1/h^2$  и не зависит от расстояния между ними  $\lambda$ . Когда преобладает диффузия в объеме, скорость проскальзывания растет вместе с ростом  $\lambda$ . Эти результаты могут быть использованы для экспериментальной проверки предположения о том, контролируется ли проскальзывание по границам зерен потоком атомов между выступами на границе.

В модели Чина и др. [108] была сделана попытка обосновать возможность проскальзывания по границам зерен при низких температурах. Граница рассматривается как тонкий кристаллический слой между двумя зернами. Предполагается далее, что при низких температурах вязкое проскальзывание невозможно. Однако сдвиг по границе может иметь место, когда напряжение на границе в области тройного стыка превышает прочность границы на сдвиг (теоретическое сдвиговое напряжение). Граница при этом

напряжении самопроизвольно сдвигается и поэтому обнаруживает проскальзывание при всех температурах.

### 7.3.2. Теории релаксации далекодействующих напряжений

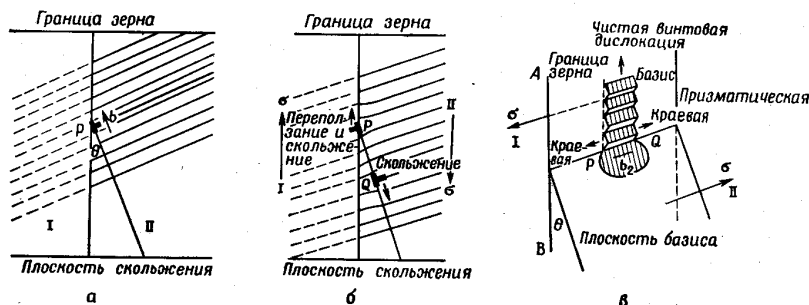
Теории проскальзывания по границам, связывающие его со скольжением в кристаллах, можно разделить на две группы. В теориях первой группы предполагается, что все наблюдаемое проскальзывание по границам в действительности является скольжением решетки в очень узкой области зерен, прилегающей к границе. Это подразумевает, что сдвиг в плоскости границы отсутствует. Вторая группа моделей предполагает, что проскальзывание имеет место в самой плоскости границы. Однако величина сдвига по границе связана со сдвигом в зернах.

Обсудим вначале теории, рассматривающие проскальзывание по границам зерен как скольжение в узкой области смежных кристаллов. Предложены две теории такого рода. Райнс и др. [15] на основе проведенных ими исследований бикристаллов  $Al$  пришли к заключению, что на границах не происходит неупругой релаксации напряжений. Предполагается, что проскальзывание по границам зерен — это интенсивный кристаллографический сдвиг в зоне, прилегающей к границе. Граница рассматривается как препятствие для движения дислокаций решетки, которые нагромождаются перед ней. Это обстоятельство создает в зоне границы высокую плотность упругой энергии, которая обеспечивает движущую силу, необходимую для быстрого возврата (полигонизации) вблизи границы. Предполагается, что зона границы разупрочняется в большей степени, чем остальная часть кристалла, и поэтому в зоне границы может происходить больший сдвиг, чем в других областях. Эта модель спорна, поскольку предполагаемая в ней полигонизация может сделать граничную зону даже более прочной, чем остальное зерно. Для того чтобы избежать этой трудности, Волошина и др. [21, 129] предположили, что механизмом возврата может быть миграция границ, а не полигонизация [130]. После того как мигрирующая граница замедляет определенный объем вблизи исходного положения границы, этот объем практически освобождается от дислокаций и становится поэтому «мягче», чем остальное зерно. В «мягкой» зоне происходит дальнейший сдвиг решетки зерна под действием приложенного напряжения и т. д.

Все другие теории скольжения в кристалле предполагают, что на границе происходит неупругая релаксация. Танг и Маддин [16] приписывают часть проскальзывания дислокациям решетки, которые поступают к границе от источников, расположенных вблизи границы. Скольжение по границе — это компонента смещения дислокаций решетки, параллельная плоскости границы. Эта идея



находит подтверждение в результатах Адсита и Бриттэйна [46], которые обнаружили сильную связь между плотностью линий скопления и величиной проскальзывания. Аналогичную модель предложил Фельсам [131]. Зависимость проскальзывания от скопления в кристаллах определяется возвратом, который осуществляется плавлением островков хорошего соответствия (см. модель границы зерна Мотта в гл. 6). Предполагается, что эти островки являются барьерами, создающими плоские скопления дислокаций.



Фиг. 7.31. Схема краевой дислокации  $P$  на границе зерна (а), эмиссии дислокаций  $Q$  из границы зерна (б) и проскальзывания по границам зерен путем переползания или скольжения (в) [48].

Модели, которые связывают проскальзывание по границам зерен с движением дислокаций решетки вдоль границы, были предложены Виртманом [132], Крюссаром и Фриделем [133], а также Хортоном и Биверсом [48]. В модели Виртмана предполагается, что макроскопическое проскальзывание по границам зерен является сдвигом в области границы, обусловленным движением дислокаций. Эти дислокации поступают на границу из глубины зерен и переползают вдоль нее. Модель Хортона и Биверса основана на наблюдениях проскальзывания по границам зерен в бикристаллах  $Zn$  и напоминает несколько модель Виртмана. Хортон и Биверс предполагают, что проскальзывание по границам осуществляется скольжением и переползанием дислокаций решетки вдоль границы зерна. Эти дислокации могут поступать из глубины зерен (как, например, дислокация  $P$  на фиг. 7.31, а) или в отсутствие скольжения в зерне могут генерироваться на самой границе (фиг. 7.31, б). Если дислокация  $Q$  испускается границей, то дислокация противоположного знака (дислокация  $P$  на фиг. 7.31, б) остается у границы и может участвовать в процессе переползания (фиг. 7.31, в). Крюссар и Фридель [133] предполагают, что, когда дислокация входит в границу, она расщепляется на несколько частичных с малыми

векторами Бюргерса. Сумма частичных векторов Бюргерса равна вектору Бюргерса исходной дислокации. Кроме того, имеется тенденция к их ориентации почти параллельно плоскости границы. Движение таких дислокаций приводит к проскальзыванию по границам зерен. Модель Крюссара и Фриделя не согласуется, однако, с последними экспериментальными данными. Ишида и Хандерсон-Браун [134] методом электронной микроскопии на просвет показали, что дислокации решетки, входящие в границу, сохраняют свои вектора Бюргерса. Аналогичные результаты были получены при наблюдении дислокаций в границах зерен  $W$  методом ионной микроскопии [135]. На основе своих электронно-микроскопических данных Ишида и Хандерсон-Браун предположили, что дислокации решетки, наталкиваясь на границу зерна, перемещаются вдоль нее путем переползания и скольжения и вызывают поэтому проскальзывание по границе.

Джифкинс [7] предложил модель, которая использует элементы ряда предшествующих теорий. Он считает, что число дислокаций, встречающих границу, зависит от размера субзерен вблизи границы. Если стенки субграниц являются эффективными барьерами для скольжения, число дислокаций, нагроможденных у границы при данной деформации, должно быть пропорционально размеру субзерна. Эти дислокации влияют на проскальзывание по границам благодаря их влиянию на плотность вакансий у границы (и, следовательно, на процесс переползания) или благодаря их влиянию на миграцию границы зерна. Расчет показал, что движение вакансий, связанного с переползанием дислокаций в скоплениях, не достаточно для того, чтобы привести к проскальзыванию по модели Набарро [127].

### 7.3.3. Атомные модели

Наиболее ранними атомными моделями проскальзывания по границам зерен являются теории Ке и Мотта. Обе теории подробно обсуждаются в гл. 6 и 8. Скорость проскальзывания, рассчитанная на основе этих теорий, выше экспериментальной в  $10^3$  —  $10^9$  раз [13]. Указанное расхождение между расчетом и экспериментом можно частично объяснить тем, что обе теории фактически рассматривают начальную стадию проскальзывания, в то время как в большинстве экспериментальных исследований определяется скорость проскальзывания при относительно больших перемещениях (порядка нескольких микрон). Поэтому более уместно сопоставить результаты обеих теорий с результатами исследований внутреннего трения (гл. 8).

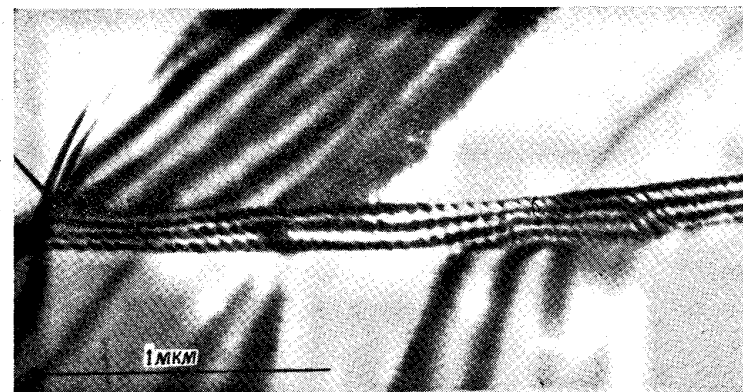
Последние данные о структуре границ зерен (гл. 1) предполагают, что границы зерен имеют периодическую структуру. Периодическая структура границы зерна допускает процессы вяз-



кого проскальзывания только при тех температурах или напряжениях, которые приводят к быстрому движению отдельных атомов или их групп. Аргументы, аналогичные используемым для понимания скольжения в совершенной решетке [136], приводят к тому, что проскальзывание по границе с периодической структурой должно осуществляться с помощью «дислокаций».

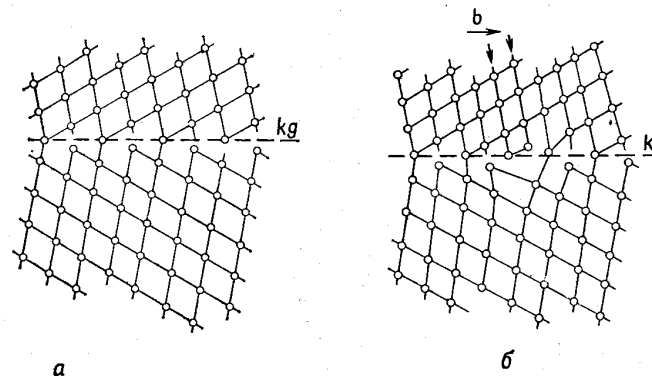
«Дислокационная модель» проскальзывания по границам была впервые в общем виде предложена Маклином [4]. Согласно этой модели, дислокация на границе образуется тогда, когда поверхность границы сдвигается на величину  $b$ . Линия или зона, отделяющая область границы, в которой произошел сдвиг, от остальной ее части, является «эффективной» дислокацией с вектором смещения  $b$ . Предполагается далее [136], что проскальзывание по границе при движении таких «дислокаций» может происходить быстрее, чем при одновременном сдвиге всех атомов, составляющих границу. Джифкинс [137] использовал эту идею в его последней модели большеугловых границ зерен. Имеется важное различие между механизмом Маклина [4] и дислокационными механизмами, предложенными Виртманом [132], Крюссаром и Фриделем [133], а также Хортоном и Биверсом [53], которые описаны в предыдущем разделе. В последних механизмах предполагается, что в границу внедряются дислокации решетки. Проскальзывание по границам осуществляется за счет движения таких дислокаций в плоскости границы. Поскольку в общем случае вектор Бюргерса дислокаций решетки будет иметь компоненту, перпендикулярную плоскости границы, движение этих дислокаций вдоль границы будет в общем случае неконсервативным, т. е. требующим диффузионного движения атомов. Такое движение и, следовательно, переползание дислокаций возможны лишь при достаточно высоких температурах. Концепция «дислокаций» границы зерна не предполагает переползания до тех пор, пока граница является кристаллографически плоской. Недавние исследования методом электронной микроскопии на просвет [138, 139] обнаружили линейные дефекты в границах зерен поликристаллического Ni, деформированного при низких температурах ( $20^\circ\text{C}$ ) на 0,1–0,3% (фиг. 7.32).

Проведенные исследования показали, что эффекты контраста на таких линейных дефектах подобны эффектам, наблюдаемым для дислокаций решетки. (Точнее, дальнедействующие поля напряжений этих дефектов подобны полям напряжений дислокаций решетки.) Предполагается поэтому, что указанные дефекты имеют дислокационную структуру. Поскольку вектор Бюргерса таких «дислокаций» (определенный по дифракционному контрасту) в общем случае не равен вектору Бюргерса дислокаций решетки, то наблюдаемые линейные дефекты рассматриваются как дислокации в периодической структуре границы зерна (гл. 1). Вектором Бюргерса дислокаций границы является обычно самый короткий вектор



Фиг. 7.32. Линейные дефекты, наблюдаемые на границах зерен в поликристаллах никель — алюминий после деформации на 0,1–0,3% при  $20^\circ\text{C}$  [138].

трансляции периодической структуры границы. Модель краевой дислокации границы показана на фиг. 7.33. Дислокации такого типа могут консервативно скользить вдоль плоскости границы зерна. Предполагается поэтому, что проскальзывание по границам может происходить посредством движения дислокаций границы



Фиг. 7.33. Атомная модель дислокации границы [138]. Структура границы, свободной от дислокаций (а); та же граница с дислокацией границы, имеющей вектор Бюргерса  $b$  (б). Дислокацию можно интерпретировать как состоящую из двух лишних плоскостей решетки (указанных стрелками). На обоих рисунках штриховая линия указывает положение границы. Обе границы показаны в «нерелаксированном» состоянии (гл. 1) [138].

в плоскости границы. Было показано, что предсказания этой модели согласуются с экспериментальными данными. Обнаружено, что дислокации границы образуют плоские скопления, узлы и дислокационные петли в плоскости границы зерна точно так же, как дислокации решетки — в плоскостях скольжения. Поскольку все эксперименты проводились при комнатной температуре, переползание дислокаций путем диффузии в решетке или границе зерна было невозможно. Поэтому предполагали, что дислокации двигались консервативно в плоскости границы зерна.

Из этих наблюдений вытекает следующий механизм проскальзывания по границам зерен. При относительно невысоких напряжениях «источники» дислокаций в границе зерна (возможно, выступы или источники типа Франка—Рида) генерируют дислокации границы, которые консервативно перемещаются на определенные расстояния вдоль границы. Движение каждой дислокации приводит к сдвигу двух зерен относительно друг друга на вектор Бюргера этой дислокации. Если граница зерна содержит препятствие, например макроскопическую ступеньку, дислокации границы нагромождаются перед этим препятствием и постепенно наполняют границу. Обратное напряжение, создаваемое дислокациями границы, в конце концов останавливает дальнейшую генерацию дислокаций в данном «источнике». Поскольку границы зерен в общем случае не являются совершенно плоскими, проскальзывание по границам после определенного (вероятно, очень малого) смещения прекращается. Дальнейшее проскальзывание оказывается возможным лишь тогда, когда разрушаются скопления дислокаций границы или когда растет внешнее напряжение. Скопления дислокаций границы могут быть разрушены с помощью двух процессов: испускания дислокационных петель в соседнее зерно или переползания дислокаций границы через препятствие. Из геометрических соображений [138, 139] следует, что первый процесс приводит к полному снятию напряжений лишь тогда, когда удовлетворяются определенные геометрические условия. Переползание дислокаций разрушает скопления при всех условиях. Поэтому для проскальзывания по границам второй процесс является более важным. Поскольку для испускания дислокаций решетки от границы зерна необходимо определенное пороговое напряжение (напряжение, необходимое для того, чтобы изогнуть петлю дислокации решетки), при низких напряжениях и высоких температурах проскальзывание по границам осуществляется только посредством переползания дислокации границы. Однако при высоких температурах и высоких напряжениях возможно как переползание, так и скольжение.

Модель дислокации в границе согласуется с недавними наблюдениями Лоберга и др. [140]. Используя совместно методы электронной микроскопии на просвет и ионной полевой микроско-

пии, эти авторы показали, что границы зерен в  $W$  содержат дислокации, вектор Бюргера которых отличен от вектора Бюргера дислокаций решетки. Скаков [143] сообщил об электронно-микроскопическом наблюдении дислокаций в границах зерен; результаты его наблюдений согласуются с приведенными выше данными [138, 139]. Опубликованные недавно результаты исследования методом электронной микроскопии на просвет проскальзывания по границам зерен в керамике ( $Al_2O_3$ ) [144] предполагают существование в этом материале зернограницных дислокаций. Марцинковский [145] исследовал недавно процесс возникновения дислокаций границы при распространении скольжения через границу.

Модель проскальзывания по границам зерен посредством движения дислокаций границы согласуется с результатами исследования «проскальзывания по границам» в модели пузырьков. Эксперименты Фукушима и Оокава [141] и затем эксперименты Эшби и Рая [142] показали, что в модели пузырьков проскальзывание по границам происходит посредством движения дислокаций вдоль границы. Испускание дислокаций решетки у препятствий на границах зерен также было подтверждено экспериментами на пузырьках.

Имеется еще один механизм сдвига по границе, который еще не рассматривался в литературе; это сдвиг без движения дислокаций. Два кристалла могут скользить по границе подобно жестким блокам с помощью лишь небольших локальных перестановок атомов на границе. В совершенном кристалле сдвиг без дислокаций требует чрезвычайно высоких напряжений (теоретических напряжений сдвига), и поэтому сдвиг происходит посредством движения дислокаций. Однако для границы зерна теоретическое напряжение сдвига, возможно, настолько мало, что такой способ деформации оказывается возможным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rosenhain W., Humfrey J. W., *J. Iron Steel Inst.*, 87, 219 (1913).
2. Rosenhain W., Ewen D., *Inst. Met.*, 10, 119 (1913).
3. King R., Chalmers B., *Prog. Met. Phys.*, 1, 127 (1949).
4. McLean D.; *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1957. Есть перевод: Маклин Д., Границы зерен в металлах, Металлургиздат, 1960.
5. Weinberg F., *Prog. Met. Phys.*, 8, 105 (1959).
6. Amelinckx S., Dekeyser W., *Sol. State Phys.*, 8, 325 (1959).
7. Giffkins R. C., Fracture, Averbach B. L., Felbeck D. K., Hahn G. T., Thomas D. A. (Eds.), *J. Wiley and Sons*, N. Y., 1959, p. 579.
8. Stevens R. N., *Metall. Rev.*, 11, 129 (1966).
9. Grant N. J., Chaudhuri A. R., *Creep and Recovery*, ASM, Cleveland, 1957, p. 284.
10. Kennedy A. J., *Proceedings of Creep and Fatigue in Metals*, J. Wiley and Sons, N. Y., 1963.

11. Moore H. F., Betty B. V., Dollins C. W., Univ. of Illinois, Report No. 306, vol. 30 (1938), p. 102.
12. Intrater J., Machlin S., *Acta Met.*, 7, 140 (1959).
13. Harper S., Structural Processes in Creep, Iron Steel Inst., 1961, London, p. 56.
14. Turner P. A., диссертация Ph. D., University of London, 1965.
15. Rhines F. N., Bond W. E., Kissel M. A., *Trans. ASM*, 18, 919 (1956).
16. Tung S. K., Maddin R., *Trans. AIME*, 209, 905 (1957).
17. Puttick K. E., King R., *J. Inst. Met.*, 80, 537 (1951/2).
18. Intrater J., Machlin E. S., *J. Inst. Met.*, 88, 305 (1959/60).
19. Weinberg F., *Acta Met.*, 2, 889 (1954).
20. Weinberg F., *Trans. AIME*, 212, 808 (1958).
21. Волошина Л. А., Розенберг В. М., *ФММ*, 12 (1), 118 (1961).
22. Chang H. C., Grant N. J., *Trans. AIME*, 197, 1175 (1953).
23. Harper S., см. [4], стр. 281.
24. Bush R. H., диссертация, Ph. D., Stanford University, June 1961.
25. Puttick K. E., Tuck V., *Acta Met.*, 13, 1043 (1965).
26. Giffkins R. C., Snowdon K. U., *Trans. AIME*, 239, 910 (1967).
27. Teitz T. E., Dorn J. E., *Trans. AIME*, 206, 156 (1956).
28. Zener C., Hollomon J. H., *Trans. ASM*, 33, 163 (1944).
29. Dorn J. E., *J. Mech. Phys. Solids*, 3, 85 (1954).
30. Strutt P. R., Lewis A. M., Giffkins R. C., *J. Inst. Met.*, 93, 71 (1964/5).
31. Dorn J. E., Proc. NPL, Conf. on Creep and Fracture of Metals at High Temperatures (1954), 1956, 89.
32. Fazan B., Sherby O. D., Dorn J. E., *Trans. AIME*, 200, 919 (1954).
33. McLean D., обсуждается в [15].
34. Davies P. W., Stevens R. N., Wilshire B., *J. Inst. Met.*, 94, 49 (1966).
35. Stevens R. N., диссертация, Ph. D., Univ. of Wales, 1964.
36. Harper S., не опубликовано; см. [37].
37. McLean D., Farmer M. H., *J. Inst. Met.*, 85, 41 (1956/57).
38. Strutt P. R., не опубликовано; см. [7].
39. Rotherham L., Smith A. D. N., Greenough G. B., *J. Inst. Met.*, 79, 493 (1951).
40. Rhines F. N., Proc. NPL, Conf. on Creep and Fracture of Metals at High Temperatures (1954), 1956, p. 47.
41. De Sorbo W., Turnbull D., *Acta Met.*, 7, 83 (1959); Bradshaw F. J., Pearson S., *Phil. Mag.*, 2, 570 (1957).
42. Wright P., Evans J. H., *Phil. Mag.*, 13, 521 (1966). Kuper A., Letaw H., Slifkin L., Tomizuka T., *Phys. Rev.*, 98, 1870 (1955).
43. Nachtrieb N., Handler G., *J. Chem. Phys.*, 23, 1569 (1955).
44. Meakin J., Klockholm E., *Trans. AIME*, 218, 463 (1960).
45. Shirn G. A., Wajda E. S., Huntington H. B., *Acta Met.*, 1, 513 (1953).
46. Adsit N. R., Brittain J. O., *Trans. AIME*, 233, 305 (1956).
47. Biscondi M., Goux C., *C. R. Acad. Sci.*, 258, 2806 (1964).
48. Horton C. A. P., Beevers C. J., *Acta Met.*, 16, 733 (1968).
49. Anthony T. R., Walter J. L., *Scripta Met.*, 3, 281 (1969).
50. Servi I. S., Graves N. F., *Trans. AIME*, 212, 315 (1958).
51. Rezek J., Craig B., *Trans. AIME*, 221, 715 (1961).
52. Hulme K. F., *Acta Met.*, 2, 810 (1954).
53. Horton C. A. P., Beevers C. J., *Scripta Met.*, 3, 285 (1969).
54. Wyon G., Crussard C., *Rev. Met.*, 48, 121 (1951).
55. Giffkins R. C., *J. Austral. Inst. Met.*, 1, 134 (1956).
56. Sully A. H., *Prog. Met. Phys.*, 6, 135 (1958).
57. Dehlinger U., Plastic Defects of Crystal. Solids; Pittsburgh Conf. 1950; US Dept. of Comm., Office of Techn. Services, Washington, D. C., 1950, p. 103.
58. Bell R. L., Thompson N. B. W., *Nature*, 193, 363 (1962).
59. Adsit N. R., Brittain J. O., *Trans. AIME*, 218, 765 (1960).

60. Thompson N. B. W., диссертация, Ph. D., London, 1962.
61. Tuck V., *Phys. Stat. Sol.*, 8, 153 (1965).
62. Roberts C. S., *Trans. AIME*, 197, 1121 (1953).
63. Giffkins R. C., *J. Inst. Met.*, 82, 39 (1953).
64. Couling S. R. L., Roberts C. S., *Trans. AIME*, 209, 1252 (1957).
65. Kato M., *Nip. Kinzoku Gakkai*, 30, 540 (1966).
66. Lytton J. L., Barrett C. R., Sherby O. D., *Trans. AIME*, 233, 1399 (1965).
67. Gervais A. M., Norton J. T., Grant N. J., *Trans. AIME*, 197, 1487 (1953).
68. Strutt P. R., Giffkins R. C., не опубликовано.
69. King R., Cahn R. W., Chalmers B., *Nature*, 161, 682 (1948).
70. Thompson N. B. W., диссертация, M. Sc., University of London, 1959.
71. Rachinger W. A., *J. Inst. Met.*, 81, 33 (1952/3).
72. Chang H. C., Grant N. J., *Trans. AIME*, 194, 619 (1952).
73. McLean D., *J. Inst. Met.*, 81, 293 (1952).
74. Harper J. G., Shepard L. A., Dorn J. E., *Acta Met.*, 6, 509 (1958).
75. McLean D., Farmer M. H., *J. Inst. Met.*, 83, 1 (1954).
76. McLean D., N. P. L. Creep Conference 1954, Creep and Fracture of Metals at High Temperature, HMSO, London, 1956, p. 73.
77. Martin J. A., Herman M., Brown N., *Trans. AIME*, 209, 78 (1957).
78. Hensler J. H., Giffkins R. C., *J. Inst. Metals*, 92, 340 (1963—1964).
79. Davies P. W., Stevens R. N., Wilshire B., *Nature*, 206, 924 (1965).
80. Smith C. S., Guttman L., *Trans. AIME*, 197, 81 (1953).
81. Fullman R. L., *Trans. AIME*, 197, 447 (1953).
82. Ishida Y., Mullendore A. W., Grant N. J., *Trans. AIME*, 233, 204 (1965).
83. Graeme-Barber C., Bell R. L., *J. Inst. Met.*, 93, 551 (1964—65).
84. Ishida Y., Mullendore A. W., Grant N. J., *Trans. AIME*, 230, 1454 (1964).
85. Kirk D., Cockroft M. G., *J. Inst. Met.*, 88, 320 (1959—1960).
86. Phillips W. L., *J. Inst. Met.*, 92, 94 (1963/4).
87. Brunner H., Grant N. J., *Trans. AIME*, 215, 48 (1959).
88. Mullendore A. W., Grant N. J., *Trans. AIME*, 227, 319 (1963).
89. Boas W., Hargreaves M. E., *Proc. Roy. Soc.*, 193, 89 (1948).
90. Walter J. L., Cline H. E., *Trans. AIME*, 242, 1823 (1968).
91. Giffkins R. C., *Trans. AIME*, 215, 1015 (1959).
92. Garofalo F., Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals, Macmillan, N. Y., 1965.
93. Brunner H., Grant N. J., *Trans. AIME*, 218, 122 (1960).
94. Busboom H. J., диссертация, M. Sc., Stanford Univ., Mat. Sci. Report 63-1, Dept. Mat. Sci., Stanford University.
95. Garofalo F., Whitmore R. W., Domis W. F., von Gemmingen F., *Trans. AIME*, 221, 310 (1961).
96. Giffkins R. C., Properties of Reactive Materials and Effects of Radiations Damage, Butterworth, London, 1962, p. 335.
97. Garofalo F., Richmond O., Domis W. F., von Gemmingen F., Joint. Int. Conf. on Creep; Inst. of Mech. Eng., London, 1963, pp. 1—31.
98. Fazan B., Sherby O. D., Dorn J. E., *J. Metals*, 6, 919 (1954).
99. McLean D., Inst. of Metals. Monograph No. 23, 1957. London, p. 187.
100. Розенберг В. М., *Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо*, 1, 105 (1960).
101. Большанина М. А., Елсукова Т. Ф., *ФММ*, 19 (5), 714 (1965).
102. Sully A. H., Hardy H. K., *J. Inst. Met.*, 82, 149 (1953/4).
103. Underwood E. E., *Trans. AIME*, 209, 1182 (1957).
104. Pelloux R. M. N., Chaudhuri A. R., Grant N. J., *Trans. AIME*, 215, 204 (1959).
105. Roberts C. S., *Trans. AIME*, 200, 690 (1954).
106. Roberts C. S., *Trans. AIME*, 200, 634 (1954).
107. Hauser F. E., Landon P. R., Dorn J. E., *Trans. ASM*, 48, 986 (1956).
108. Chin G. Y., Hosford W. F., Backofen W. A., *Trans. AIME*, 230, 437 (1964).
109. Гиндин И. А., Стародубов Я. Д., *ФТТ*, 1, 1794 (1959).

110. Cuff F. B., Grant N. J., *Trans. AIME*, 212, 355 (1958).
111. Hauser F. E., Starr C. D., Tietz L., Dorn J. E., *Trans. ASM*, 47, 102 (1955).
112. Perryman E. C. W., Blade J. C., *J. Inst. Met.*, 77, 263 (1950).
113. Gifkins R. C., Langdon T. G., *J. Inst. Met.*, 93, 347 (1964/5).
114. McLean D., *Rev. Met.*, 43, 139 (1956).
115. Andrade E. N., Da C., Kennedy A. J., *Proc. Phys. Soc., London*, B64, 363 (1951).
116. Brunner H., Grant N. J., *Trans. AIME*, 218, 1124 (1960).
117. Gittins A., диссертация, Ph. D., University of Melbourne, 1964.
118. Graeme-Barber C., диссертация, Ph. D., University of London, 1963.
119. Rachinger W. A., *Acta Met.*, 7, 374 (1959).
120. Li J. M., *J. Appl. Phys.*, 32, 525 (1961).
121. McLean D., *J. Inst. Met.*, 81, 287 (1952/3).
122. Davies P. W., Richards J. D., Wilshire B., *J. Inst. Met.*, 90, 431 (1961/2).
123. Ke T. S., *J. Appl. Phys.*, 20, 274 (1949).
124. Orowan E., *Dislocations in Metals*, Am. Inst. of Min. and Metall. Engin., N. Y., 1954, p. 195.
125. Ashby M. F., Raj R., Gifkins R. C., *Scripta Met.*, 4, 737 (1970).
126. Raj R., диссертация, Ph. D., Harvard University, 1970.
127. Nabarro F. R. N., Report on Conference on Strength of Solids, Phys. Soc. of London, 1948, p. 48.
128. Herring C., *J. Appl. Phys.*, 21, 437 (1950).
129. Волошина Л. А., Розенберг В. М., Финкельштейн И. Б., *ФММ*, 12 (2), 265 (1961).
130. Beck P. A., Sperry P. R., Hu H., *J. Appl. Phys.*, 21, 420 (1950).
131. Feltham P., *Proc. Phys. Soc.*, B 66, 865 (1953).
132. Weertman J., *J. Appl. Phys.*, 26, 1213 (1955).
133. Crussard C., Friedel J., NPL Symposium on Creep and Fracture of Metals at High Temperatures (1956), HMSO, 1956, p. 243.
134. Ishida Y., Henderson-Brown M., *Acta Met.*, 15, 857 (1967).
135. Ryan H. F., Sutter J. W., *Acta Met.*, 14, 847 (1966).
136. Dehlinger U., *Handbuch der Physik*, VII/2, Springer Verlag, Berlin, 1958.
137. Gifkins R. C., *Mat. Sci. and Eng.*, 2, 181 (1967).
138. Gletter H., Hornbogen E., Bairo G., *Acta Met.*, 16, 1053 (1968).
139. Bairo G., Gleiter H., Hornbogen E., *Mat. Sci. and Eng.*, 3, 92 (1968/9).
140. Loberg B., Norden H., Smith D. A., *Arkiv. f. Fysik* (в печати).
141. Fukushima E., Ookawa A., *J. Phys. Soc., Japan*, 8, 280 (1953).
142. Ashby M. F., Raj R., *Trans. AIME*, 2, 1113 (1972).
143. Скаков Ю. А., *Изв. вузов, Черная металлургия*, 5, 464 (1960).
144. Heuer A. H., Proc. 27th Annual Meeting, Electron Microscopy of America, St. Paul, 1969, Arcencaux E. J. (Ed.), Clairtor's Publ. Div., 1969, Baton Rouge, Louisiana, USA.
145. Das E. S. P., Marcinkowski M. J., *Acta Met.*, 20, 199 (1972).

## ЗЕРНОГРАНИЧНОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ

## 8.1. Определения и методы исследования

Внутреннее трение (затухание) — это рассеяние (диссипация) энергии в твердом теле в том случае, когда напряжение  $\sigma$  и деформация  $\epsilon$  сдвинуты по фазе. Оно возникает вследствие того, что реальное твердое тело обнаруживает зависимость от времени неупругую деформацию, помимо деформации, чисто упругой и не зависящей от времени. Введем вначале некоторые понятия, которые будем использовать затем для характеристики процесса затухания. Это может быть полезно, поскольку в литературе до сих пор нет общепринятой системы определений. В простейшем случае, т. е. для стандартного линейного твердого тела, соотношение между напряжением и деформацией можно записать в виде [1]

$$\sigma + \tau_1 \frac{d\sigma}{dt} = M \left( \epsilon + \tau_2 \frac{d\epsilon}{dt} \right), \quad (1)$$

где коэффициенты  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — так называемые времена релаксации,  $M$  — тензор упругих коэффициентов. Можно показать [2], что в этом случае для фиксированной частоты циклической деформации образца (например, в крутильном маятнике) угол  $\varphi$  сдвига фаз между  $\sigma$  и  $\epsilon$  определяется выражением

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\omega \Delta \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2)$$

где  $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$  и  $\tau = \sqrt{\tau_1 \tau_2}$ . Интегрируя  $\sigma d\epsilon/dt$  по периоду колебаний, получаем относительную величину диссипации энергии  $\Delta W/W$  за один период

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \sin \varphi. \quad (3)$$

По аналогии с затуханием в электрической цепи относительная диссипация энергии за период характеризуется величиной

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} = \sin \varphi. \quad (4)$$

Диссипация энергии приводит к постепенному снижению амплитуды свободных колебаний образца. Обычно в качестве меры скорости

снижения амплитуды используют логарифмический декремент затухания  $\delta$ , который непосредственно связан с  $Q^{-1}$ :

$$\delta = \pi Q^{-1}. \quad (5)$$

В некоторых случаях процесс затухания удобнее характеризовать не диссипацией энергии, а так называемой степенью релаксации  $\Delta$ . Степень релаксации  $\Delta$  связана с логарифмическим декрементом затухания соотношением

$$\frac{\delta}{\pi} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (6)$$

Из уравнений (1) и (3) непосредственно следует, что фазовый угол  $\phi$  и диссипация энергии  $Q^{-1}$  зависят от частоты колебаний. Обе величины достигают максимума при  $\omega = 1/\tau$ . Значение логарифмического декремента  $\delta_{\max}$ , получаемое при  $\omega = 1/\tau$ , называют высотой пика кривой затухания. Уравнение (6) дает

$$\delta_{\max} = \frac{\pi\Delta}{2}. \quad (7)$$

Если теперь принять, что  $\tau$  подчиняется уравнению Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q_f}{RT}\right), \quad (8)$$

где  $Q_f$  — энергетический барьер, связанный с процессом затухания, данные измерений можно интерпретировать с помощью значений  $Q_f$ . Наибольшее затухание энергии (пик затухания) получается при

$$\omega\tau = 1, \quad (9)$$

т. е.

$$\omega\tau_0 \exp\left(\frac{Q_f}{RT_p}\right) = 1, \quad (10)$$

где  $T_p$  — температура (для фиксированной частоты  $\omega$ ), при которой наблюдается  $\delta_{\max}$ . Таким образом, если  $T_p$  измерено для двух (фиксированных) частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , зависимость  $\ln \omega_i$  от  $1/T_p$  должна быть прямой линией с наклоном  $Q_f/R$ . Практически наблюдаемые процессы редко удовлетворяют теории единственного, термически активируемого процесса. Обычно существует не одно, а несколько времен релаксации или даже их непрерывное распределение.

Обзор экспериментальных методов, используемых для измерения потерь энергии, содержится в работе Новика [3]. Поэтому, когда речь пойдет о деталях экспериментов, мы будем обращаться к этой работе. Поскольку времена релаксации процессов диссипации энергии по границам зерен во многих случаях имеют порядок секунд (при  $T > 0,5 T_m$ ), для получения максимума зернограничного

затухания [уравнение (9)] частота приложенной циклической деформации должна быть порядка нескольких герц. Наиболее удобным методом получения циклических деформаций такой частоты является метод крутильного маятника, который может быть использован при частотах от 0,1 до 10 Гц и амплитудах деформации  $\sim 10^{-3}$ . Чувствительность этого метода недостаточно велика по сравнению с другими методами:

вследствие значительных потерь энергии в аппаратуре очень слабые затухания ( $< 10^{-4}$ ) этим методом не могут быть зарегистрированы. Обычно частота в условиях эксперимента меняться не может, поэтому  $Q^{-1}$  или  $\delta$  измеряют в функции температуры. Исследуемый материал берется в форме тонких прутков или проволок, которые играют роль подвески инерционного элемента. В одной из разновидностей метода используют поперечные колебания плоской пружины. Величина  $Q^{-1}$  определяется по затуханию колебательного движения маятника. Ке [4, 5] первым установил связь между внутренним трением и присутствием границ зерен. Используя крутильный маятник, он наблюдал в поликристалле Al пик затухания при температуре  $\sim 300^\circ\text{C}$  (0,8 Гц), который отсутствовал на монокристаллах (фиг. 8.1). Поэтому он связал этот пик («зернограничный пик») с процессом релаксации по границам зерен. За последние годы опубликовано большое количество исследований затухания по границам зерен в чистых металлах и сплавах. Хотя и достигнуты некоторые успехи в понимании природы зернограничного затухания, детали основных механизмов все еще не установлены.

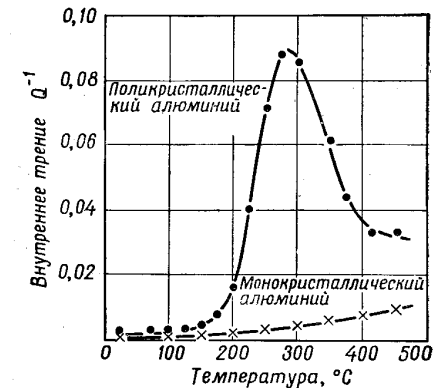
Обсудим вначале экспериментальные результаты о зернограничном затухании в металлах высокой чистоты, а затем в сплавах. В последнем разделе главы будет дан обзор теоретических моделей.

## 8.2. Экспериментальные результаты

### 8.2.1. Чистые металлы

*Энергия активации.* В табл. 8.1 представлены энергии активации зернограничного затухания для некоторых чистых металлов. Для сравнения в той же таблице приведены измеренные (или рас-

11\*



Фиг. 8.1. Внутреннее трение в кристаллах алюминия [4].

Таблица 8.1

Материал	Состав	Зерногранич-	Зерногранич-	Литературный источник
		ное затухание $Q_f$ , ккал г·атом	ная диффузия $Q_d$ , ккал г·атом	
Ag	Спектрально чистое	22	18—22	[6]
Ag	3·10 <sup>-4</sup> ат. % Ni	41,5		[7]
	3·10 <sup>-4</sup> ат. % Pb			
	13·10 <sup>-4</sup> ат. % O <sub>2</sub>			
Ag	Спектрально чистое	22		[8]
Al	0,01 Mg	27	21*	[9]
	0,0017 Fe			
	0,001 Cu			
	0,0015 Ni			
Al	50·10 <sup>-4</sup> ат. % Cu	34		[7]
	10·10 <sup>-4</sup> ат. % Ni			
	100·10 <sup>-4</sup> ат. % Fe			
	100·10 <sup>-4</sup> ат. % Si			
	76·10 <sup>-4</sup> ат. % O <sub>2</sub>			
Al		32		[5]
Al	Спектрально чистый	38		[10]
Al	—	38		[11]
Au	99,998	34,5	28*	[12]
Au	99,99	33,8		[13]
Au	5·10 <sup>-4</sup> ат. %	22,8		[14]
Cu	99,999	40	29*	[15]
Cu	Спектрально чистая	32,4		[16]
Cu	0,30 < 0,02 Fe, Ni, Sb, Zn, Pb	32		[17]
Cu	Марки ОНFC	40		[18]
Cu	—			
Cu	—			
Cu	99,999	37,5		[19]
Cu	Марки ОНFC	46,5		[20]
Cu	—	37		[21]
Cu	3·10 <sup>-4</sup> ат. % Ni	31,5		[7]
	2·10 <sup>-4</sup> ат. % Ag			
	10·10 <sup>-4</sup> ат. % Fe			
	100·10 <sup>-4</sup> ат. % P			
	15·10 <sup>-4</sup> ат. % O			
	Спектрально чистая (10·10 <sup>-4</sup> )			
Cu	Спектрально чистая (10·10 <sup>-4</sup> )	36	29*	[10]
Cu	Спектрально чистая (10·10 <sup>-4</sup> )	30,9		[22]

\* Оценочные значения, полученные с использованием коэффициентов объемной диффузии [38].

Продолжение табл. 8.1

Материал	Состав	Зерногранич-	Зерногранич-	Литературный источник
		ное затухание $Q_f$ , ккал г·атом	ная диффузия $Q_d$ , ккал г·атом	
$\alpha$ -Fe	—	46	33—53	[23]
$\alpha$ -Fe	—	45 (экстра-полированное)		[24]
$\alpha$ -Fe	Чистое	85		[25]
Ir	99,96	105		[26]
Mo	Очищенный зонной плавкой	84		[27]
Mo	99,96	93		[26]
Ni	—	63	26—28	[28]
Ni	10·10 <sup>-4</sup> ат. % Al	73		[7]
	10·10 <sup>-4</sup> ат. % Cu			
	10·10 <sup>-4</sup> ат. % Fe			
	10·10 <sup>-4</sup> ат. % Si			
	64·10 <sup>-4</sup> ат. % O <sub>2</sub>			
Ni	Спектрально чистый	70		[29]
Ni	—	63,5		[14]
Rh	—	140		[30]
Sn	99,99	19	9,4—9,55	[31]
Ta	—	100		[30]
Ta	99,98	97		[26]
Ti	0,1 % Fe	46		[32]
	0,02 % N			
	0,04 % O			
	0,03 % W			
	< 0,001 % примесей			
Ti	—	58,2		[33]
W	—	125	92	[30]
W	0,001 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115		[34]
	0,004 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0,043 SiO <sub>2</sub>			
	0,005 Mo			
W	Очищенный зонной плавкой	112		[27]
Zn	99,999	22,8	12,3—14,6	[35]
Zr	2,4 % Hf	58		[36]
	0,01 O <sub>2</sub>			
	0,01 N <sub>2</sub>			
	0,02 H <sub>2</sub>			
	0,001 C			
	—			

Продолжение табл. 8.1

Материал	Состав	Зернограничное затухание	Зернограничная диффузия	Литературный источник
		$Q_f$ , ккал/г·атом	$Q_d$ , ккал/г·атом	
	0,11 % O <sub>2</sub> 0,04 % C 0,01 % Mg 0,002 % N <sub>2</sub> 0,04 % Fe 0,01 % Ca	52		[37]

считанные) значения энергии активации самодиффузии по границам зерен. Данные по диффузии взяты из главы, посвященной диффузии по границам зерен. С целью получения информации об основном процессе зернограничного затухания использовались различные соотношения между энергией активации зернограничного затухания  $Q_f$  и другими материальными константами. Лик и его сотрудники подчеркивают связь между  $Q_d$  и  $Q_f$ . Действительно, данные табл. 8.1 показывают, что с ростом чистоты, по крайней мере в некоторых материалах, энергия активации зернограничного затухания  $Q_f$  приближается к энергии активации диффузии  $Q_d$ . Эта тенденция отчетливо проявляется, например, для W, Ag и Cu. В табл. 8.2, заимствованной из работы [27], даны энергии акти-

Таблица 8.2

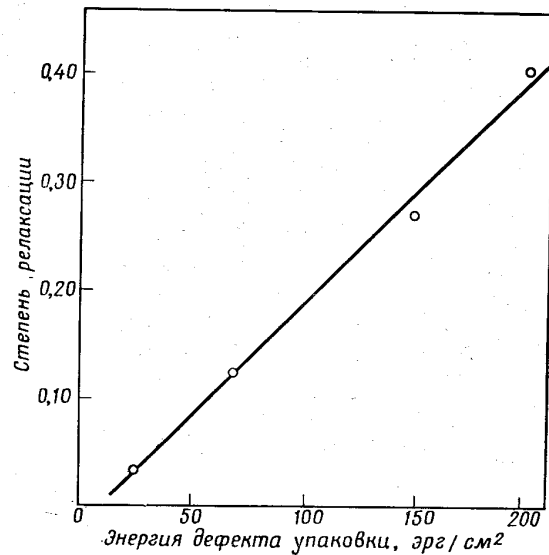
Образец	Содержание примеси, вес. %					Общее количество примесей	$Q_f$ , ккал/г·атом
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo	SiO <sub>2</sub>	Ni		
W							
Образец А	0,0025	0,0004	0,011	0,0265	Следы	0,0404	152
Образец В	0,0023	0,0063	0,016	0,015	—	0,0398	145
Очищенный зонной плавкой	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,0001	—	—	0,0002	112
Mo							
Образец А	0,0280	0,0015	0,001	0,001	0,002	0,0470	120
Образец В	0,0093	—	—	0,006	0,0002	0,0160	111
Очищенный зонной плавкой	Общее количество примесей < 0,0003					< 0,0003	84

вазии зернограничного затухания в W при трех различных уровнях чистоты материала. С уменьшением содержания примесей величина  $Q_f$  снижается и в материале, очищенном зонной плавкой, лишь на 18% отличается от  $Q_d$ .

Аналогичную тенденцию можно обнаружить из табл. 8.1 для Cu. Медь, спектрально чистая и содержащая  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  примеси и менее, обнаруживает одинаковые значения  $Q_d$  и  $Q_f$ . Однако небольшое увеличение содержания примесей (как, например, в меди марки ОНФС) приводит к значительному увеличению  $Q_f$ . Влияние примеси очевидно также для Mo (табл. 8.2). Изменение содержания примесей от 0,047 до 0,0003 приводит к снижению  $Q_f$  более чем на 40%. Различные виды примесей могут влиять на  $Q_f$  по-разному. Это следует из значений  $Q_f$ , наблюдаемых для Ag: в спектрально чистом Ag величина  $Q_f$  равна  $Q_d$ , в то время как в Ag, содержащем менее  $2 \cdot 10^{-5}$  примесей (по-видимому, наиболее сильно отличающемся от спектрально чистого Ag), она равна почти  $2Q_d$  (табл. 8.1). Наблюдалось и обратное влияние примеси. Медь, содержащая 0,3% O<sub>2</sub>, обнаруживает энергию активации зернограничного затухания, приблизительно равную  $Q_d$ , в то время как медь марки ОНФС — величину  $Q_f$ , которая на 50% выше  $Q_d$ . Эти результаты дают основание считать, что специфические примеси важны даже тогда, когда они присутствуют в очень малых концентрациях. Это обстоятельство является, по-видимому, основной причиной существенного расхождения между величинами  $Q_f$  и  $Q_d$  в Ni и Al. Тем не менее предположение о близости  $Q_f$  к  $Q_d$  все еще остается недоказанным. Вполне возможно, что не все металлы обнаружат  $Q_f \sim Q_d$ , даже если они будут абсолютно чистыми. В своих ранних работах Ке предполагает наличие корреляции между  $Q_f$  и энергией активации самодиффузии в совершенной решетке. Из табл. 8.1 очевидно, однако, что эта корреляция отсутствует. Более того, очевидно, что чем чище материал и чем выше точность измерений, тем величина  $Q_f$  ближе к  $Q_d$  (энергии активации диффузии по границам зерен), а не к энергии активации диффузии в решетке.

Еще на одну корреляцию между значениями  $Q_f$  и свойствами материала указали недавно Кордеа и Спритнак [7] (фиг. 8.2). Они обнаружили, что в Cu, Ni, Al и Au существует линейная связь между степенью релаксации  $\Delta$  и энергией дефектов упаковки  $\gamma$ . Для Ni эта связь представляется до некоторой степени сомнительной, поскольку авторы [7] использовали для него энергию дефектов упаковки  $\sim 150$  эрг/см<sup>2</sup>, тогда как новейшие измерения дают для  $\gamma$  в Ni значение  $\sim 400$  эрг/см<sup>2</sup> [39, 40]. Де Мортон и Лик [41] подвергли сомнению предположение о связи между  $\Delta$  и  $\gamma$  на следующем основании. Поскольку  $\gamma$  в Au ниже ( $52 \pm 15$  эрг/см<sup>2</sup>) [40], чем в Cu ( $85 \pm 30$  эрг/см<sup>2</sup>) [40], пересечение и поперечное скольжение дислокаций, способствующих зернограничному проскальзыванию

между любыми имеющимися выступами, в Al будет происходить труднее, чем в Cu. Однако экспериментально наблюдается обратное. Робертс и Барранд [42] подтвердили связь  $\Delta$  с  $\gamma$ , обнаруженную Кордеа и Спритнаком, и, кроме того, нашли соответствующую связь между  $Q_f$  и  $\gamma$ . В последнее время наличие такой корреляции было подтверждено [43] для большого числа металлов с раз-

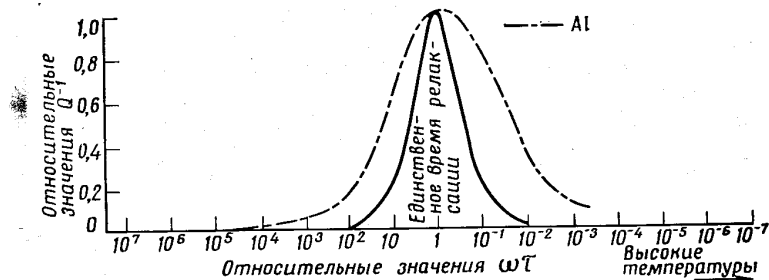


Фиг. 8.2. Соотношение между степенью релаксации и энергией дефектов упаковки согласно данным Кордеа и Спритнака [7].

личными структурами (г.ц.к., о.ц.к., о.ц.т., г.п.у.), но в несколько другом приближении. Из абсолютной высоты пика затухания вычиталась интенсивность фона и полученные таким образом данные сопоставлялись не с  $\gamma$ , а с величиной  $Gb/\gamma$  ( $G$  — модуль сдвига,  $b$  — вектор Бюргерса дислокации), поскольку прямое сопоставление с  $\gamma$  не годится для Al и Ni.

**Спектр релаксации.** Большинство кривых зернограничного затухания, полученных экспериментально, не согласуется с предположением о наличии единственного времени релаксации (энергии активации): кривые в общем случае слишком широки. Типичный пример такой кривой показан на фиг. 8.3. Наблюдаемые кривые  $Q^{-1}$  по крайней мере в три раза (в логарифмическом масштабе) шире кривых, ожидаемых для процессов с одним временем релаксации.

Экспериментальные данные дают поэтому основание предположить, что вместо единственного времени релаксации, рассматриваемого в простейшей теории, в действительном процессе имеется довольно широкий интервал (спектр) времен релаксации. Для описания спектра неупругой релаксации по границам зерен иногда можно использовать логарифмическое нормальное распределение времен  $\tau$ . Такое распределение было первоначально предложено для объяснения упругого последствия в твердых телах [44, 45]. Было по-



Фиг. 8.3. Изменение  $Q^{-1}$  от  $\omega\tau$  для поликристаллического алюминия [4, 5] и процесс затухания, который связан с единственным временем релаксации.

казано, однако, что это распределение применимо также и для зернограничной релаксации. Новик и Берри [46] ввели логарифмическое нормальное распределение для  $\tau$  в теоретические уравнения для внутреннего трения. Использовалась функция  $\psi(z) = (1/\beta) \pi \times \exp(-z/\beta^2)$ , где  $z = \ln(\tau/\tau_m)$  и  $\tau_m$  — среднее значение  $\tau$ . Параметр  $\beta$  является мерой распределения  $\tau$  и представляет собой полуширину распределения, когда  $\psi(z)$  равно  $1/e$  максимального значения  $\psi(z)$ . Новик и Берри разработали методы расчета параметров  $\tau_m$  из экспериментальных данных о внутреннем трении. Распределение времен релаксации  $\tau$  можно объяснить также наличием спектра энергий активации  $Q_f$ . Можно показать [47], что функции распределения для  $Q_f$  и  $\beta$  связаны. Если  $\beta$  удовлетворяет логарифмически нормальному распределению, то распределение для  $Q_f$  будет также логарифмически нормальным. Более того, из этого следует, что  $\beta$  может быть записана как сумма части  $\beta_0$ , не зависящей от температуры, и части  $\beta_H$ , зависящей от нее:

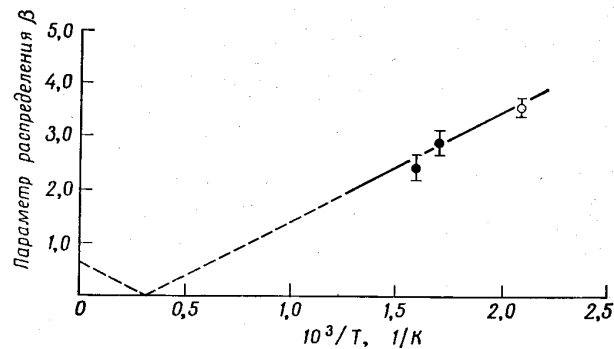
$$\beta = |\beta_0 \pm \beta_H/RT|.$$

На фиг. 8.4 показано изменение параметра распределения  $\beta$  от обратной температуры, полученное для Al высокой чистоты (99,999%). Значения  $\beta$ , полученные для Al высокой чистоты (99,999%), Ni (99,999%), Cu (99,999%) и Ag (99,999%), представлены в табл. 8.3.



Таблица 8.3 [7]

Материал	$\beta_0$	$\beta_H$ , ккал/г·атом
Al	0,25	3,80
Ag	0,79	5,67
Cu	1,23	4,58
Ni	1,60	6,60

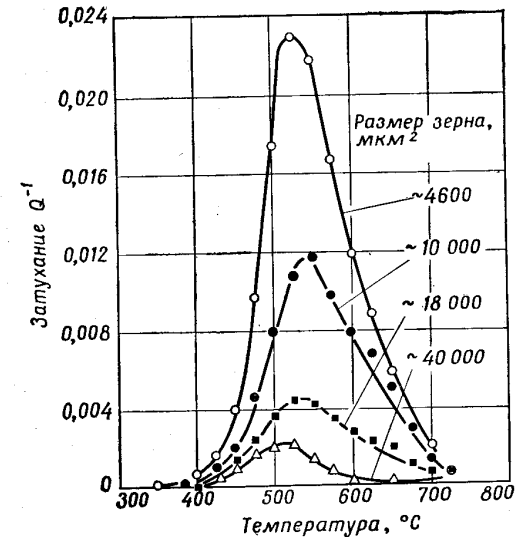


Фиг. 8.4. Изменение параметра распределения  $\beta$  в функции обратной температуры для поликристаллического алюминия высокой чистоты, отожженного в течение 2 ч при 325° С [4].

● внутреннее трение; ○ испытание на ползучесть.

Влияние размера зерна на степень релаксации  $\Delta$ , логарифмический декремент  $\delta$  и время релаксации  $\tau_0$  изучалось для различных металлов. Фиг. 8.5 иллюстрирует влияние размера зерна на степень релаксации в Zr [48]. Систематические исследования поведения  $\Delta$  в функции размера зерна  $d$  были проведены для Cu высокой чистоты (99,999%) [10, 21], Cu технической чистоты (0,3% O<sub>2</sub>) [17], Fe [49, 50], Al [51], Au [41], Ni (99,95%) [29, 52] и Zr [37]. Было показано, что в Ni величина  $\Delta$  меняется как  $\sim 1/d$  для размеров зерен в интервале 0,06—0,75 мм. При размере зерна выше 0,75 мм пик отсутствовал. Аналогичные зависимости наблюдались в Cu и Fe. Другие авторы [10, 20] нашли, что  $\Delta$  не зависит от  $d$ . Для Al, например,  $\Delta$  была постоянной вплоть до размера зерна  $\sim 0,38$  мм, а в Cu она начинала падать, когда диаметр зерна превышал 0,115 мм [10]. Петерс и др. [20] провели исследование, которое может быть решающим для понимания влияния

размера зерна. В Cu высокой чистоты (99,99%) был рассчитан спектр времен релаксации при различных диаметрах зерен. В соответствии с результатами, описанными выше, было найдено, что ширина и высота кривых затухания (характеризуемых параметром  $\beta$ ) чувствительны к размеру зерна. Было, однако, показано, что

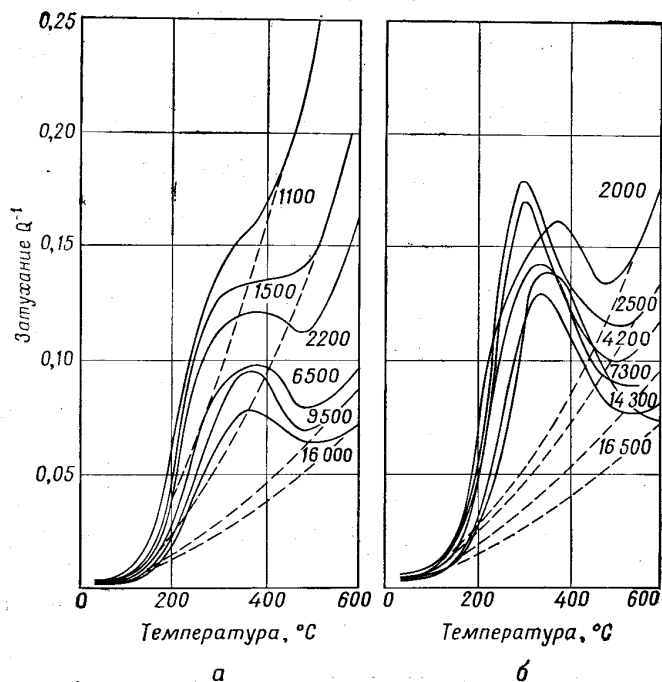


Фиг. 8.5. Влияние размера зерна на  $Q^{-1}$ -циркония [48]

$\beta$  не чувствительна к условиям отжига, которые дают равные размеры зерен.

Кёстер и др. [13] опубликовали результаты, которые до сих пор не получили объяснения. Они обнаружили, что зависимость зернограничного затухания от размера зерна не однозначна. Границы, по-видимому, «помнят» историю материала. Было показано, что ширина и высота пика зависят от размера зерна, который имел материал перед последней деформацией и рекристаллизацией. На фиг. 8.6 [13] этот эффект показан для образцов Au. Числа, поставленные рядом с кривыми, указывают на действительный размер зерна (в мкм<sup>2</sup>). На фиг. 8.6, а даны кривые затухания для Au (99,99%) с размером зерна  $\sim 10^3$  мкм<sup>2</sup> перед деформацией и полной рекристаллизацией. Кривые затухания для того же материала с исходным размером зерна 8600 мкм<sup>2</sup> показаны на фиг. 8.6, б. Результаты отчетливо указывают на более высокое затухание в материале с неизменным действительным, но более высоким ис-

ходным размером зерна. Исследования, проведенные на Au высокой чистоты (99,9998%) и менее чистом материале (99,98%), привели к заключению, что размер и форма зерна не являются единственными факторами, которые оказывают влияние на высо-

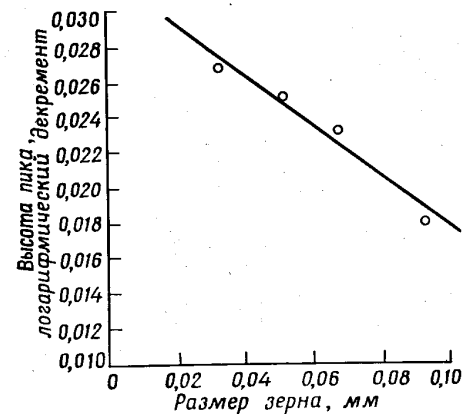


Фиг. 8.6. Температурная зависимость внутреннего трения в поликристаллическом золоте: *a* — кривые, наблюдаемые в том случае, когда материал имеет небольшой размер зерна перед рекристаллизацией; *б* — кривые для образцов, которые имели большие зерна перед рекристаллизацией. Указан действительный размер зерна (в  $\mu\text{м}^2$ ) для образцов, исследованных в работе [13]. Пунктирные линии означают фон внутреннего трения.

ту и ширину пика [12]. Другим важным фактором может быть стабильность границ зерна, которая определяется ориентационным соотношением зерен в поликристалле (текстурой), формой границ, распределением примесей и частиц второй фазы (включений).

Исследование декремента  $\delta$  в функции размера зерна  $d$  было выполнено на Fe [49], Al [5, 11, 20] и Cu [17]. Результаты указывают на то, что  $\delta$  удовлетворяет соотношению  $\delta \sim d^n$ , где  $n$  прини-

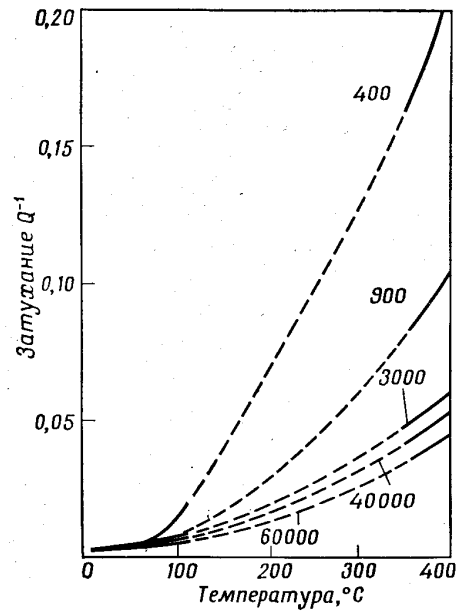
мает значения от 1 до 2. Более поздние измерения на высокочистых материалах дали для  $n$  значения, близкие к 2. Лик [49] показал, что релаксация в образцах Fe с различным размером зерен может быть записана приблизительно в форме  $\text{const} \cdot d^2 \exp(Q_f/RT)$ , где  $Q_f$  — энергия активации зернограничного затухания (фиг. 8.7). Таким же образом можно интерпретировать результаты для Cu [17]:  $\delta$  приблизительно пропорционален  $d^2$ . По данным Старра



Фиг. 8.7. Зернограничное затухание в железе. Изменение высоты пика с размером зерна [49].

и др. [11], в Al  $\delta$  пропорционален  $d^{1.86}$ . Возможно, однако, что в Al важную роль играет структура субграниц, оказывающая определенное влияние на показатель степени  $n$ . В ранней работе Ке [5] и затем позднее в работе [53] было получено соотношение  $\delta \sim d$ . Величину предэкспоненциального фактора  $\tau_0$  в функции размера зерна для чистого Fe определил Лик [49]. Его результаты представлены в табл. 8.4. Из них видна тенденция к снижению  $\tau_0$  при уменьшении размера зерна; о важности этой тенденции судить трудно без соответствующих данных для других металлов.

**Фон внутреннего трения.** Кестер и др. [17] впервые наблюдали в Cu (0,3% O<sub>2</sub>) изменение фона затухания, выделив его из зернограничного пика (фиг. 8.8). Фон внутреннего трения, по-видимому, связан определенным образом с зернограничным затуханием, поскольку он растет с уменьшением размера зерна. Существенный вклад в фон релаксации дают, по-видимому, внутренние процессы в зернах, поскольку фон наблюдается не только в поли-, но и в монокристаллах. С другой стороны, поскольку уровень фона в поликристалле выше, чем в монокристалле, и коррелирует с раз-



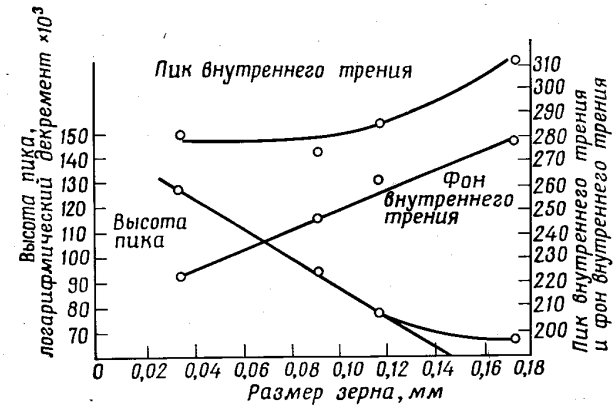
Фиг. 8.8. Фон внутреннего трения в образцах меди при различных размерах зерна (в  $\mu\text{м}^2$ ) [17].

мером зерна, ясно, что фон затухания не обусловлен только процессами, происходящими в решетке. Фон внутреннего трения обнаруживает несколько другие свойства, чем зернограничный пик. Фон зависит от размера зерна, но, пока размер зерна остается постоянным, история материала не оказывает на него существенного влияния. Это показано на фиг. 8.6,а и 8.6,б [54]. Хотя форма зернограничного пика существенно различна для двух исходных размеров зерен, интенсивность фона внутреннего трения остается приблизительно одинаковой при одинаковых действительных размерах зерен. (Материал перед проведением измерений рекристаллизовался. В качестве исходного принимался размер зерна в начале рекристаллизации.) Более того, фон внутреннего трения, по-видимому, не линейно зависит от диаметра зерна (фиг. 8.9) [23].

Таблица 8.4

Размер зерна $d^{-1}$ , $\text{мм}^{-1}$	10,6	14,7	19,2	29,7
$\tau_0$ , $10^{14}$ с	4,23	1,74	0,93	0,31

Первое объяснение фона затухания принадлежит Зинеру [1]. Он предположил, что источником фона затухания в поликристаллах является пластическая деформация на стыках зерен, вызванная концентрацией напряжения в этих точках. Другую модель для этого эффекта предложили Фридель и др. [55, 56] на основе измерений, выполненных на поликристаллах Al. Предполагается, что обусловленное приложенным напряжением движение дислокаций (скольжение и переползание) приводит к потерям энергии и

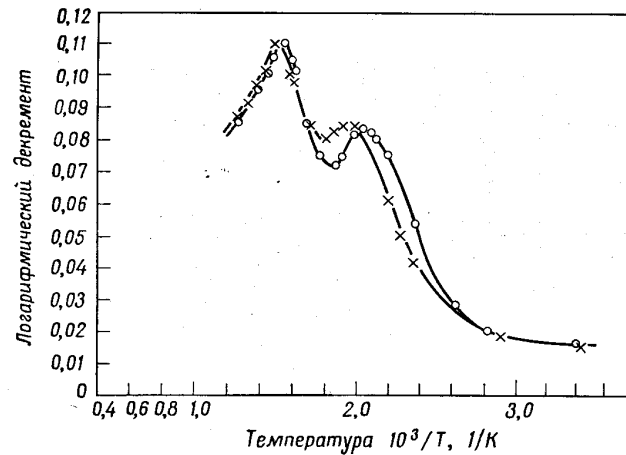


Фиг. 8.9. Изменение высоты пика, фона внутреннего трения и пика внутреннего трения в сплавах железо — углерод (0,089% C) [23].

затуханию, поскольку такое движение требует испускания и поглощения вакансий на дислокационных ступеньках. Согласно этой модели, энергия активации процесса должна быть равна энергии образования и миграции вакансий. В настоящее время пока нет достаточно детальных измерений фона затухания, которые позволили бы количественно сопоставить теорию с экспериментом.

**Высокотемпературный пик релаксации.** Высокотемпературный пик зернограничного затухания (ВТП) впервые был обнаружен в Au высокой чистоты (99,9998%) [12] (фиг. 8.10). ВТП наблюдался после отжига при температурах между 650 и 1040°C. «Обычный» пик появлялся при 238°C (1 Гц), а высокотемпературный — при 404°C, причем соответствующие энергии активации равнялись 34,5 и 58 ккал/г·атом. После отжига вне указанного выше интервала температур наблюдался лишь один пик. Технически чистое Au независимо от термообработки обнаруживало лишь один пик внутреннего трения. Аналогичные исследования были выполнены для высокочистой Cu [10, 20, 22], Al [10], Au [22], Ni [57]. Высоко-

температурный пик наблюдался также в сплавах Au—Cu [41]. Общим результатом всех перечисленных работ было то, что ВТП наблюдается только после отжига образцов в определенном интервале температур. Например, Си (99,999%) [20] обнаруживает ВТП после длительного отжига при 823°C и не обнаруживает его после отжига при 600°C. Связь между появлением ВТП и структурой образца отмечалась рядом авторов [10, 12, 20, 22, 41]. ВТП, по-

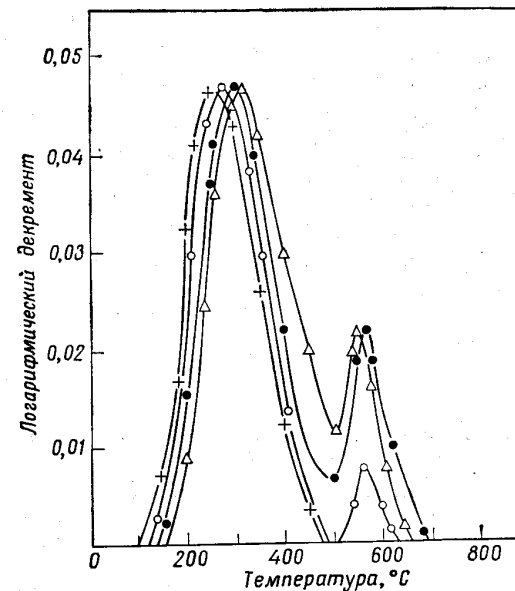


Фиг. 8.10. Высокотемпературный пик в золоте. Образец отжигался в течение 5 ч при 802°C [12].  
○ 0,4 Гц, × 1,6 Гц.

дому, наблюдается тогда, когда некоторые границы распространяются на все сечение образца. Это может происходить за счет роста зерен или вторичной рекристаллизации. Высота пика растет с увеличением числа зерен, равных диаметру образца. Наибольший пик наблюдался [10] в образцах с «бамбуковой» структурой. Размер пика ВТП дает основание считать, что механизм, ответственный за него, имеет высокую степень релаксации. Пики ВТП, наблюдаемые во всех материалах, шире, чем можно предполагать для единственного релаксационного процесса с энергией активации, рассчитанной по смещению пика с изменением частоты. Влияние диаметра зерна на кривую затухания можно видеть на фиг. 8.11 и 8.12 [10]. Увеличение диаметра зерна сдвигает кривую ВТП к более высоким температурам.

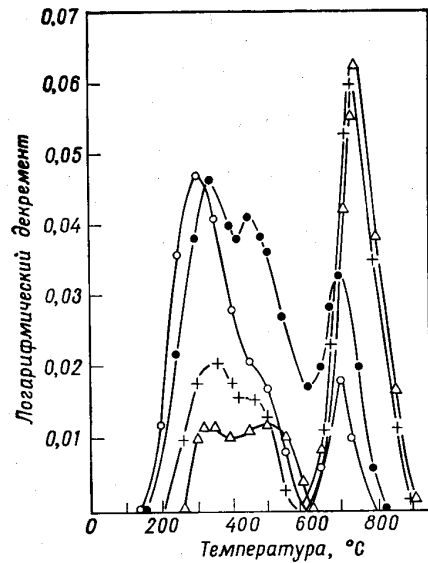
Влияние дальнего порядка на ВТП изучалось в системе Au—Cu. Эти результаты мы обсудим в разделе, посвященном затуханию в твердых растворах замещения.

Пик при промежуточных температурах. В спектрально чистой Си (размер зерна выше 0,05 мм) наблюдались три отдельных пика затухания — при 280, 550 и 700°C для частоты ~ 2,5 Гц [10] (фиг. 8.12). Пики при 280 и 700°C были истолкованы как обычный зернограничный и ВТП пики соответственно. Пик при темпера-



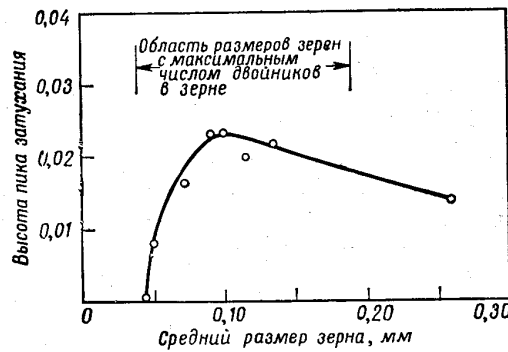
Фиг. 8.11. Высокотемпературный пик в спектрально чистой меди в функции размера зерна [10].  
+ 0,045 мм. ● 0,091 мм.  
○ 0,050 мм. △ 0,100 мм.

туре 550°C, названный промежуточным пиком (ПТП), по-видимому, не наблюдался в других материалах. ПТП появлялся в образцах со средним диаметром зерна между 0,05 и 0,51 мм [10]. Величина пика увеличивалась с ростом размера зерна и достигала максимального значения ( $\delta \approx 0,023$ ) для образцов со средним диаметром между 0,091 и 0,14 мм. Дальнейшее увеличение размера зерна приводило к снижению пика (фиг. 8.13). Увеличение зерна до размеров, превышающих 0,14 мм, приводило к тому, что ПТП долго не проявлялся как отдельный пик вследствие перемещения обычного зернограничного пика к более высоким температурам (при увеличении размера зерна) и развития высокотемпературного



Фиг. 8.12. Высокотемпературный и промежуточный пики в спектрально чистой меди [10].

○ 0,115 мм.      + 0,250 мм.  
● 0,140 мм.      △ 0,510 мм.



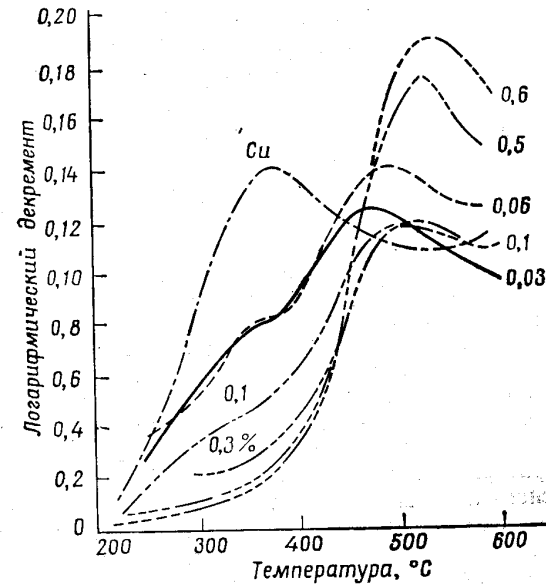
Фиг. 8.13. Изменение пика при промежуточных температурах с изменением размера зерна в меди [10].

пика, увеличивающего фон затухания вблизи ПТП. Энергия активации пика, рассчитанная по смещению температуры пика при изменении частоты, составляла  $70 \pm 20$  ккал/г·атом. Предэкспоненциальный фактор  $\tau_0$  соответствующего процесса релаксации оказался порядка  $10^{12}-10^{21}$ .

### 8.2.2. Твердые растворы

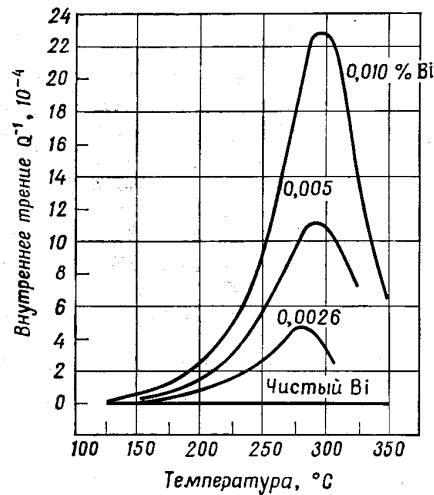
Опубликовано несколько исследований зернограничного внутреннего трения, которые можно объяснить взаимодействием растворенных атомов с границами зерен. Поскольку для атомов в растворах внедрения и замещения наблюдались существенно различные эффекты, мы будем обсуждать два типа твердых растворов отдельно.

**Твердые растворы замещения.** Добавление примесей замещения к материалам высокой чистоты может привести к двум основным эффектам. Примесь замещения дает новый пик затухания (этот новый пик называется примесным пиком), а также влияет на форму и положение исходного зернограничного пика чистого материала (пика растворителя) [6, 9, 18, 21, 34, 58—69]. Оба пика относятся к



Фиг. 8.14. Влияние содержания алюминия (в ат. %) на спектр релаксации меди (99,999% Cu, частота 1,4 Гц) [66].

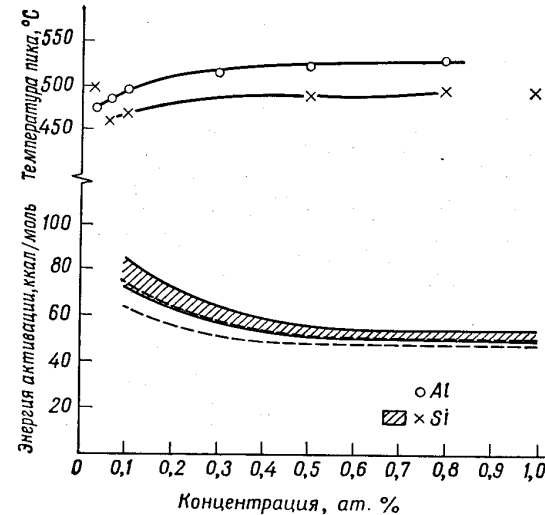
процессам затухания по границам зерен. Примеры кривых затухания в твердом растворе (сплавы Cu — Bi) показаны на фиг. 8.14 [66]. В чистом материале существует только один пик, в то время как в сплаве Cu + 0,03% Al наблюдаются два пика. Пик при низких температурах совпадает с пиком в чистой Cu (пик растворителя).



Фиг. 8.15. Пики внутреннего трения в функции температуры в сплавах Cu—Bi [64]. Частота колебаний 1000 Гц

Пик при 480°C является «примесным пиком» Al в Cu. Поскольку эффекты, обусловленные примесями атомами, иногда довольно сложны и не достаточно хорошо установлены, детальное обсуждение всех результатов исследования на сплавах было бы слишком долгим. Вместо этого мы попытаемся выделить общие особенности результатов, полученных для сплавов различных систем, и дать несколько иллюстративных примеров. Положение и высота примесного пика для различных сплавов различны. В настоящее время, по-видимому, трудно обнаружить простую связь между формой, положением пика и свойствами системы сплавов (такими, например, как атомные объемы, различие в электронной конфигурации атомов примеси и растворителя и т. д.). Примесный пик может находиться по температуре выше или ниже пика растворителя. Примером первого случая является Cu высокой чистоты с небольшими добавками Ge [18]. Примесный пик для этого сплава был на 150°C выше (1 Гц), чем пик в чистой Cu. Пик растворителя полностью исчезает в сплавах, содержащих 4,9% Ge. Разбавленные сплавы Cu — Bi являются примером второго случая [64]. Температура пика, обусловленного добавлением Bi, лежит ниже температуры пика растворителя — Cu. Во всех случаях, высота примесного пика вначале растет с ростом концентрации примеси. При высоких концентрациях растворенного элемента в некоторых системах наблюдались эффекты насыщения или даже снижения высоты пика. Пример зернограничного затухания в Cu — Bi-сплавах показан на фиг. 8.15 [64]. Высота пика растет приблизительно пропорционально содержанию растворенного элемента

[64]. Аналогичные изменения наблюдались для температуры пика и энергии активации, связанной с примесным пиком. При малых концентрациях примеси обе величины меняются приблизительно линейно с концентрацией и могут достигать насыщения при высоких концентрациях (фиг. 8.16) [66]. Кроме примесного пика, в некоторых сплавах обнаружены дополнительные аномальные эффекты. Мальцева и др. [68] наблюдали в сплавах Cu — Sn ряд пиков и



Фиг. 8.16. Влияние содержания алюминия и кремния на примесный пик в меди (99,999%) [66].

точек перегибов при добавлении больших количеств Sn. Например, сплав с 5% Sn имел пик при 520°C (примесный пик) и две точки перегиба — при 330 и 720°C. Аналогичные результаты были получены для бронз других составов. Мы приведем наблюдаемые точки перегиба в скобках: 5% Sn (330 и 690°C), 15% Sn (310, 460 и 730°C) и 20% Sn (460°C) и два пика при 320 и 670°C. Самую низкую точку перегиба (или пик) можно интерпретировать как пик растворителя. Однако объяснение точки перегиба при высоких температурах до сих пор отсутствует. Вполне возможно, что за этот эффект частично ответственна структура субграниц.

Изменение положения и высоты пика растворителя, наблюдавшееся в различных сплавах, можно изложить следующим образом. Высота и температура пика растворителя снижаются с ростом концентрации примеси. В большинстве сплавов пик растворителя

полностью исчезает при достаточно высоких концентрациях растворенного элемента. Концентрация растворенного элемента, которая приводит к последнему эффекту, сильно зависит от конкретной системы. Например, в системе Cu — Ge критическая концентрация составляет ~ 5 ат. % [70], в Cu — Si и Cu — Al сплавах ~ 0,1 ат. % [66]. Сплавы системы Cu — Zn представляют, по видимому, исключение из этого правила [67], поскольку для них было найдено, что пик растворителя растет с увеличением концентрации растворенного элемента. Этот результат был, однако, недавно подвергнут сомнению [68], поскольку наблюдалось, что пик растворителя в Cu — Zn снижается и почти полностью исчезает при более высоких концентрациях Zn. В большинстве сплавов энергия активации и температура пика растворителя растут с увеличением концентрации растворенного элемента. Это показано в табл. 8.5.

Таблица 8.5

Температура пика растворителя  $T_p$  и энергия активации  $Q_f$  для сплавов Cu—Al, Cu—Si, Ti—V и Ti—Zr [58, 66]

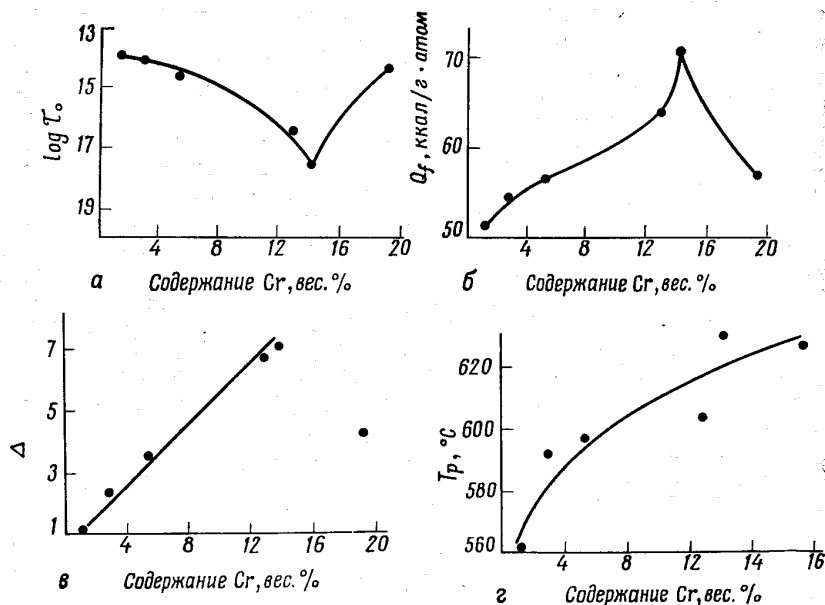
Состав образца, ат. %	Диаметр зерна	$Q_f$ , ккал/г·атом ( $\pm 10\%$ )	$T_p$ , °C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ )
0,03 Al	0,15	57	360
0,06 Al	0,15	73	360
0,10 Al	0,10	81	340
0,03 Si	0,12	53	385
0,06 Si	0,15	64	375
0,10 Si	0,17	81	325
0,02 V	0,09	55	700
0,04 V	0,053	60	650
0,06 V	0,056	70	675
0,08 V	0,06	79	700
0,12 V	0,056	80	675
0,02 Zr	0,05	60	700
0,04 Zr	0,07	70	650
0,08 Zr	0,05	95	700
0,10 Zr	0,07	100	700
0,12 Zr	0,05	130	700

Был проведен ряд измерений с целью сопоставления наблюдаемого увеличения энергии активации примесного пика с характеристиками атомов растворителя и примеси. Винтер и Вейниг [58] определили изменение энергии активации примесного пика в некоторых

бинарных сплавах на основе Ti (Ti — Nb, Ti — Al, Ti — Au, Ti — V и Ti — Zr). На основе своих результатов они пришли к заключению, что энергия активации зернограничного пика растворителя растет с увеличением концентрации примеси и определяется в основном несоответствием размеров примесных атомов и атомов растворителя. Этот результат согласуется с выводами предыдущих исследований, приведенных на бинарных твердых растворах Cu [60, 64, 66]. Однако предполагаемое соотношение между энергией активации пика растворителя и атомным несоответствием растворенного элемента и растворителя для сплавов на основе Al не подтвердилось. Старр [61] не наблюдал изменения энергии активации пика растворителя в бинарных сплавах Al — Zn, Al — Ag и Al — Cu, несмотря на достаточно большое различие в объемах между атомами Al и примеси. Линейное увеличение энергии активации пика растворителя было обнаружено для сплавов Al — Mg. Эти результаты дают основание считать, что в некоторых случаях атомное несоответствие может являться доминирующим фактором, определяющим изменение энергии активации. Однако в ряде сплавов другие факторы, например электронный, являются более важными, чем несоответствие атомных размеров.

Для исследования совместного влияния двух различных примесных атомов на зернограничное затухание Винтер и Вейниг [58] изучали пик внутреннего трения (примесный пик) в некоторых тройных сплавах (Ti + 0,04 ат. % Zr + 0,04 ат. % Al, Ti + 0,04 ат. % Al + 0,04 ат. % V, Ti + 0,08 ат. % V + 0,08 ат. % Zr). Составы этих сплавов были выбраны таким образом, чтобы каждый из них содержал примесные атомы как с меньшим, так и с большим атомным объемом, чем Ti. Такой специальный выбор состава был обусловлен упомянутой выше корреляцией между энергией активации зернограничного пика и размером растворенных атомов. Было найдено, что ниже предела насыщения комбинация атомов примеси оказывала совместное (аддитивное) влияние на зернограничное затухание. Это было очевидно из наблюдаемого изменения энергии активации, температуры и величины пика. Обратимость примесного пика исследовалась на сплаве Ti — V, подвергнутом отжигу при различных температурах (800, 700, 650°C и вновь при 800°C). Было найдено, что все эффекты обратимы. Это является убедительным подтверждением концепции равновесной сегрегации примесных атомов на границах зерен.

Для получения прямого подтверждения связи между зернограничным затуханием и сегрегацией атомов примеси на границе зерна Панин и др. [65] выполнили совместно измерения внутреннего трения, микротвердости, параметров решетки сплавов Al — Cu и провели опыты по травлению. Наблюдения Панина и др. указывают на то, что примесный пик в сплавах Al — Cu связан с сегрегацией атомов Cu на границах зерен. В образцах, где отсутствовала сег-



Фиг. 8.17. Влияние состава на  $\tau_0$ ,  $Q_f$ ,  $\Delta$  и  $T_p$  (температура пика) в сплавах Fe—Cr [74].

регация, примесный пик не наблюдался. Аналогичные эксперименты были выполнены Александровым [34] и Гринем [71, 72]. Совместно измерялись пик внутреннего трения и электросопротивление W-проволок. Наблюдения указали на то, что примесный пик в W увеличивается по мере диффузии атомов из зерен к границам. Аналогичные выводы были сделаны Вейнигом и Мэчлином [66], а также Вертом и Розенталем [87]. Можно поэтому утверждать, что высота зернограничного примесного пика растет, если происходит сегрегация атомов примеси на границах зерен. В первом из двух описанных выше экспериментов, однако, не очень ясно показано, соответствует ли зернограничная сегрегация равновесному состоянию.

Зернограничное затухание в ферромагнитных твердых растворах подробно изучалось на системе Fe—Cr [73—75]. По мере увеличения содержания Cr зернограничный пик Fe быстро уменьшался по величине и в конце концов исчезал, в то время как примесный пик Cr увеличивался. Результаты этих измерений представлены на фиг. 8.17 [74], где  $\tau_0$ ,  $Q_f$ ,  $\Delta$  и  $T_p$  определены в первом

разделе главы. Все значения относятся к примесному пику (Cr), частота 1 Гц. Наиболее существенными эффектами для этих сплавов являются резкий максимум для  $Q_f$  и минимум на кривой  $\tau_0$ . Пик на кривой  $Q_f$  точно соответствует точке возврата на  $\tau_0$ . Высокие (низкие) значения  $Q_f$  (низкие значения  $\tau_0$ ) можно, по-видимому, отнести к влиянию ферромагнитного упорядочения спинов на процесс релаксации. Интервалы температур перехода между ферромагнитным и парамагнитным состояниями достаточно хорошо согласуются с этим объяснением. Для разбавленных растворов температура Кюри выше, а для концентрированных (более 14% Cr) ниже температуры пика зернограничного затухания. При концентрации  $\sim 14\%$  Cr температура Кюри и  $T_p$  совпадают. При этой температуре наблюдаются максимальная энергия активации и минимальное значение  $\tau_0$ . Этот результат достаточно хорошо согласуется с результатами экспериментов по диффузии (диффузия в объеме материала) при температуре Кюри [76—79]. Стэнли и Вер [79] исследовали, в частности, диффузию V в сплаве Fe—18% V совместно методом меченых атомов и методом неупругости (релаксация Зинера). При температуре Кюри низкие значения  $\tau_0$  релаксации Зинера ( $\tau_0 \approx 4 \cdot 10^{-22}$  с)<sup>1</sup> сопровождалась высокой энергией активации процесса релаксации. Исследование методом меченых атомов дало аналогичные результаты. При температуре Кюри предэкспоненциальный фактор<sup>2</sup>  $D_0$  был ниже, а энергия активации диффузии выше таковых для диффузии при высоких температурах. Этот эффект был приписан влиянию ферромагнитного спиновсго упорядочения. Согласие между результатами, полученными при исследовании зернограничного затухания и диффузии в решетке, дает основание предположить, что процесс зернограничного затухания связан с диффузионными процессами.

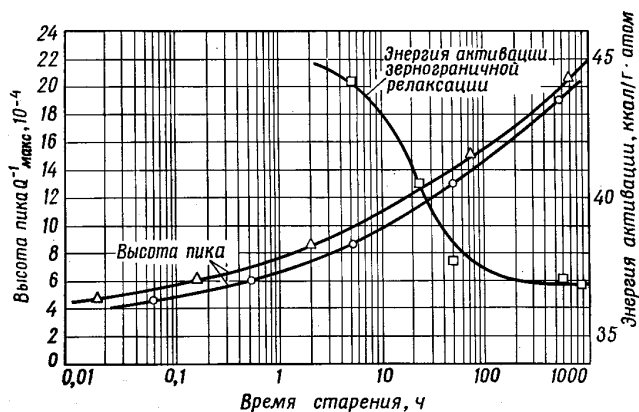
*Влияние выделений на зернограничное затухание.* Выделение второй фазы из твердого раствора вызывает резкое снижение пика зернограничной релаксации. Обсудим данные этого типа на двух примерах (когерентные и некогерентные выделения). Кводер [16] изучал зернограничное затухание в сплавах Al—Cu (2 и 2,95 вес. % Cu), содержащих выделения. Для сплавов, обработанных на твердый раствор и после этого закаленных, пик внутреннего трения (пик растворителя) находился в том же температурном интервале, где наблюдается зернограничная релаксация в чистом Al. Пик исчезал после нескольких минут старения, при котором в пересыщенном твердом растворе Al—Cu образуются выделения.

<sup>1</sup> Время  $\tau$  релаксационного процесса может быть записано в форме  $\tau = \tau_0 \exp(-H/RT)$ , где  $H$  — энергия активации процесса,  $\tau_0$  — время релаксации при  $T = \infty$ .

<sup>2</sup> Изменение коэффициента диффузии  $D$  можно записать в форме уравнения Аррениуса  $D = D_0 \exp(-Q_0/RT)$ ,  $Q_0$  — энергия активации процесса диффузии.



Эти результаты указывают на то, что выделения могут подавлять процесс зернограничного затухания. В сплавах, содержащих выделения, наблюдается новый пик внутреннего трения. Его температура выше температуры зернограничного пика. Этот пик, очевидно, не связан с зернограничным затуханием, а связан скорее с растворением выделений. Растворимость Си в Аl увеличивается с температурой, и поэтому выделения, образующиеся при низких температурах, частично растворяются при более высоких температурах. Небольшая внешняя сила может локально оказывать влияние на процесс растворения [80]. В зависимости от знака приложенного напряжения атомы Си некоторой части выделений быстро переходят в раствор, в то время как в некоторых других местах атомы Си присоединяются к частицам. Аналогичные результаты были получены для сплавов Fe — Сг во время образования  $\sigma$ -фазы [74, 75]. На фиг. 8.17, в [74] показана степень релаксации примесного пика для сплавов Fe — Сг в функции содержания Сг. В соответствии с данными, имеющимися для твердых растворов, можно было предположить, что с ростом содержания Сг степень релаксации будет расти приблизительно линейно или достигать насыщения. То, что это не так, видно из фиг. 8.17, в. Для сплава с 19,2% Сг зернограничный пик значительно ниже, чем для сплавов, содержащих 12 и 16% Сг. Наблюдаемое снижение степени релаксации обусловлено, очевидно, выделением  $\sigma$ -фазы. Это заключение подтверждается тем фактом, что область составов, в которой существует  $\sigma$ -фаза на равновесной диаграмме состояния, коррелирует с областью, где снижается степень релаксации.

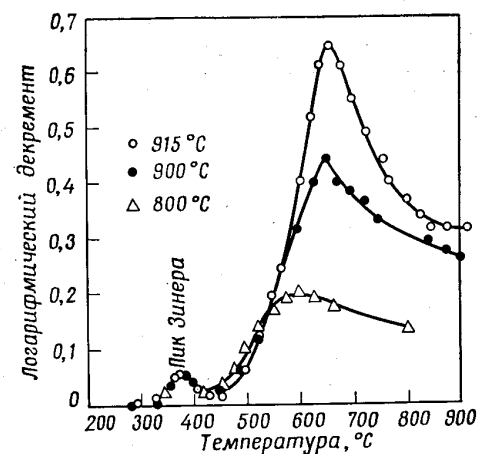


Фиг. 8.18. Изменение высоты пика и энергии активации с изменением времени старения в сплаве Co—Cu [20].

△ старение при 635°C; □, ○ старение при 575°C.

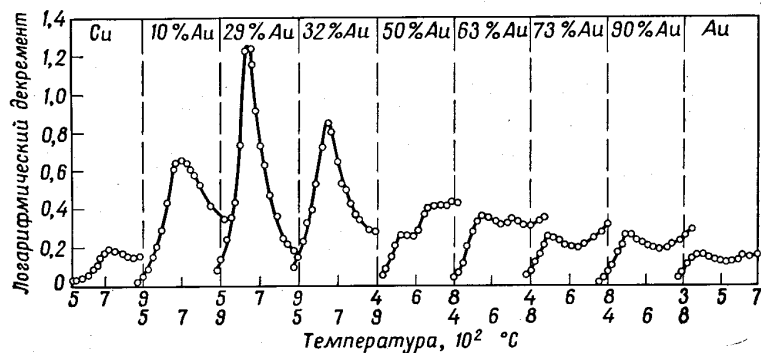
Влияние когерентных выделений изучалось на системе Cu — Co [20]. Сплавы с 2% Со первоначально были обработаны на твердый раствор. Зернограничное затухание изучалось на сплавах, составленных до выделения частиц различного размера. Выделение Со в матрице Си происходит первоначально в виде когерентных сферических частиц. Когда размер частиц превышает 500 Å, они полностью теряют когерентность. На фиг. 8.18 показано наблюдаемое изменение высоты пика и энергии активации в функции времени старения. Выделение очень мелких частиц Со ( $\sim 10$  Å) снижает высоту пика до  $5 \cdot 10^{-4}$ . (Высота пика в образце, обработанном на твердый раствор, составляет около  $50 \cdot 10^{-4}$ .) Увеличение размера частиц и расстояния между ними увеличивало высоту пика и снижало энергию активации. Потеря когерентности не оказывала заметного влияния на зернограничное затухание. Две кривые на фиг. 8.18 получены на одном и том же образце и могут быть совмещены по оси времени соответствующим изменением времени старения. Это подтверждает представление о том, что за наблюдаемое изменение зернограничного пика ответственно старение.

*Влияние дальнего порядка.* Влияние дальнего порядка на зернограничное затухание изучалось на двух системах: Au — Cu и Mg — Co. В сплавах Au—Cu наблюдался высокотемпературный пик [41]. Его высота растет с увеличением размера зерна; в Cu он наблюдается при 470°C, а в Au — при 230°C, выше обычного зернограничного пика. На фиг. 8.19 показан высокотемпературный пик в  $\text{Cu}_3\text{Au}$  после различной термической обработки. Как отмечалось



Фиг. 8.19. Влияние температуры отжига на высокотемпературный пик в  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (измерения проводились при охлаждении; частота 0,6 Гц) [41].

в разделе о высокотемпературных пиках, этот пик обусловлен, очевидно, проскальзыванием по границам зерен. Исследования на сплавах Au — Cu показали, что дальний порядок оказывает влияние только на степень релаксации и высоту пика, но не на энергию активации или предэкспоненциальный фактор. Из этого следует, что дальний порядок в системе Au — Cu не меняет характер основного процесса зернограничного затухания. Форма и высота высокотемпературного пика для различных сплавов Au — Cu



Фиг. 8.20. Влияние состава на величину и положение на шкале температур релаксационных пиков в сплавах Cu—Au после отжига при 900° С (измерения проведены при охлаждении; частота 1 Гц) [41].

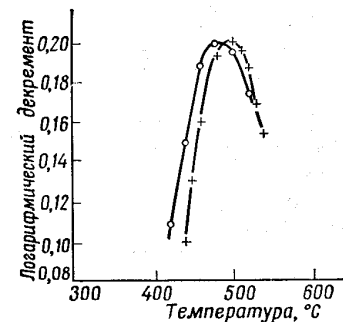
показаны на фиг. 8.20, степень релаксации максимальна при составе  $Cu_3Au$ . Используя соотношение типа Аррениуса между временем релаксации  $\tau$  и энергией активации процесса  $Q_f$ , на основе данных фиг. 8.20 можно рассчитать предэкспоненциальный множитель  $\tau_0$  и  $Q_f$ . Наблюдалось уменьшение  $Q_f$  и увеличение  $\tau_0$ .

Данные по затуханию в упорядоченных сплавах системы Cd — Mg [81] в основном согласуются с результатами, приведенными выше. В системе Cd — Mg существуют три упорядоченные фазы ( $Mg_3Cd$ ,  $MgCd$  и  $MgCd_3$ ). Данные по затуханию не обнаруживают каких-либо особенностей ни при одном из составов упорядоченных фаз.

**Влияние размера зерна.** Увеличение размера зерна смещает зернограничный пик твердых растворов к более высоким температурам и понижает высоту пика. Фиг. 8.21 [66] и 8.22 [82] иллюстрируют это влияние для сплава Al — 0,5% Mg и сплава Cu — 0,8% Si. Снижение пика растворителя и примесного пика при изменении размера зерна не одинаково. Гринь [82] показал, что в сплавах Al — Mg максимум примесного пика с ростом размера

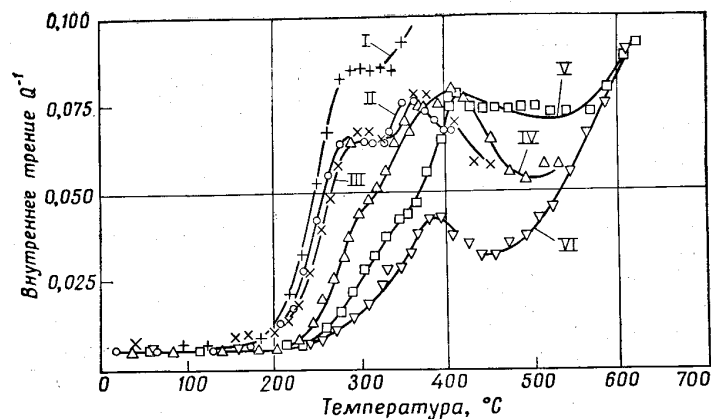
зерна снижается постепенно, в то время как пик растворителя сохраняет свою высоту и лишь слегка смещается к более высоким температурам. Снижение высоты пика растворителя происходит только после отжига при высоких температурах вследствие сильного увеличения размера зерна. На основе наблюдаемого смещения температуры примесного пика с размером зерна Вейнинг и Мэчлин [66] получили приближенное соотношение между смещением пика и энергией активации процесса зернограничного затухания. По крайней мере для сплавов Cu такая процедура дает значения энергии активации, которые довольно близки к полученным по смещению пика с изменением частоты  $f$ .

Влияние размера зерна  $d$  на время релаксации  $\tau$  исследовалось Баррандом [74] на сплаве Fe — Cr (14% Cr). Барранд нашел, что время релаксации  $\tau$  определяется выражением  $fd^2 \exp(Q/RT)$ . Этот результат близок к результату Лика [49] для чистого Fe и Кёстера [17] для чистой Cu. Отсюда следует,



Фиг. 8.21. Влияние размера зерна на внутреннее трение в сплаве медь—кремний (0,8 ат. % Si,  $f = 1,14$  Гц) [66].

Средний диаметр зерна:  $\circ$  0,045 мм. + 0,100 мм.



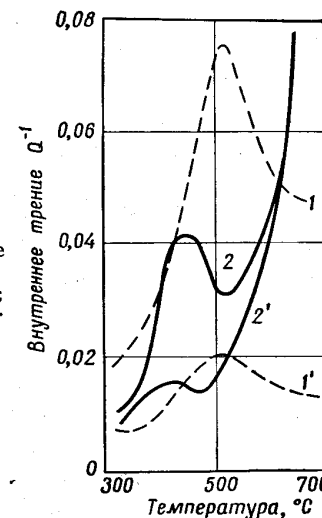
Фиг. 8.22. Влияние размера зерна на внутреннее трение в сплаве алюминий—магний (5% Mg). Диаметры зерен (в мм): 0,07 (I); 0,1 (II); 0,15 (III); 0,3 (IV); 0,5 (V) и 2 (VI) [82].

что примесные атомы, по крайней мере в некоторых случаях, не меняют зависимости  $\delta$  от размера зерна.

**Влияние скорости закалки.** Влияние скорости закалки на зернограничное затухание изучалось на сплавах Al — Cu, Ag — Zn [83] и Cu — Al [65]. Было показано, что в сплавах Al — Cu и Ag — Zn закалка ускоряет процесс зернограничной релаксации (т. е. уменьшает время релаксации  $\tau$ ), как и релаксации для «упорядочения, обусловленного напряжением» (релаксации Зинера) [84—86].

Это свидетельствует о том, что основной процесс зернограничного затухания связан с движением атомов, скорость которого может быть увеличена введением избыточных дефектов решетки (очевидно, вакансий). В настоящее время можно предположить два объяснения этого результата. Процесс зернограничной релаксации, по-видимому, сопровождается движением атомов в решетке зерен (очевидно, атомов вблизи границы) и поэтому может быть ускорен, так как подвижность атомов пропорциональна концентрации вакансий в решетке. Следовательно, в закаленных сплавах можно ожидать более высокую подвижность. Однако, имея в виду более высокую подвижность границы зерна при наличии вакансий (см. гл. 6), понятно также, что более высокое содержание вакансий увеличивает подвижность атомов в самой границе, например скорости их переноса через границу. Если пик зернограничной релаксации связан с движением атомов в границе, можно ожидать ускорения релаксации при закалке. Следовательно, эксперименты по закалке свидетельствуют о том, что зернограничное затухание связано с движением атомов; однако из этих экспериментов однозначно не следует, происходит ли движение атомов в самой границе или в решетке зерна вблизи границы. Несколько другие данные о влиянии закалки на зернограничное затухание получили советские исследователи. Панин и др. [65] изучали влияние закалки на форму кривой затухания на двух сплавах Cu — Al (фиг. 8.23). Смещение зернограничного максимума к низким температурам и снижение высоты пика после закалки было больше в сплаве с меньшим содержанием Al. Возможно, что снижение высоты пика обусловлено сегрегацией Al на границе зерна. Сегрегация может быть связана с аннигиляцией закалочных вакансий на границе зерна. Если энергия связи между вакансиями и атомами Al велика по сравнению с  $kT$ , происходит диффузия пар вакансия — атом Al к границе зерна. Вакансии аннигилируют на границе, оставляя атомы Al в решетке зерна. Результатом этого процесса является неравновесная сегрегация Al вблизи границы, которая, по-видимому, снижает высоту зернограничного пика затухания. Это объяснение подтверждается другими наблюдениями [65]. Травимость границ зерен в закаленных и отожженных сплавах была различной. Разница в микротвердости (при нагрузке 5 г) границы и зерна состав-

ляла 29 кгс/мм<sup>2</sup> для отожженных и 43 кгс/мм<sup>2</sup> для закаленных образцов. Измерения параметров решетки обнаружили меньший параметр решетки (меньшую концентрацию Al) для зерен в закаленных образцах, что указывает на обогащение границ в таких образцах Al. Этот результат подтверждается также результатами измерений электросопротивления. Можно поэтому заключить, что



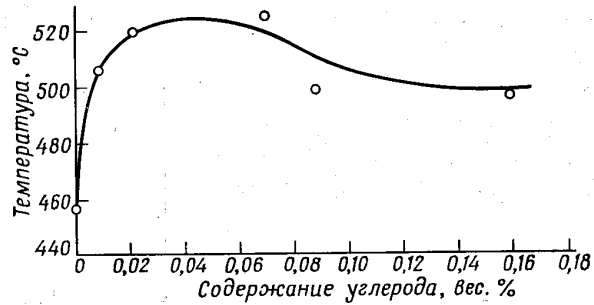
Фиг. 8.23. Влияние закалки на затухание в сплавах медь — алюминий [65].

Cu + 14,3% Al (1 — отожженный, 1' — закаленный);  
Cu + 14,9% Al (2 — отожженный, 2' — закаленный).

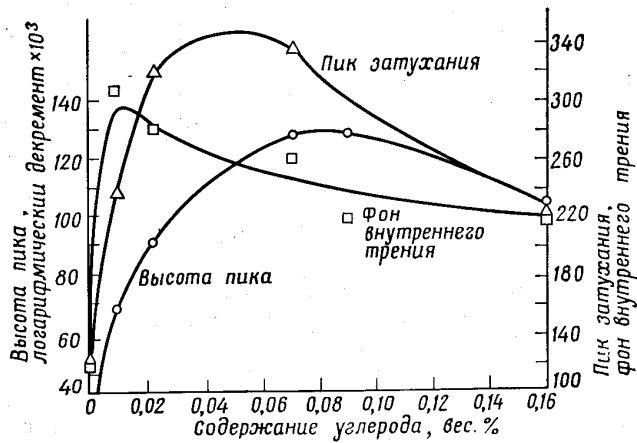
закалка ускоряет процесс зернограничной релаксации. Однако благодаря неравновесной сегрегации закалка может также увеличить или уменьшить степень затухания.

**Твердые растворы внедрения.** Было проведено лишь несколько исследований влияния примесей внедрения на зернограничное затухание. Наиболее подробные исследования были проведены на сплавах Fe — C, Fe — N [50, 87], Zr — H [88] и Ti — O [32]. Примеси внедрения (N, C) в Fe не дают особых примесных пиков. Однако они влияют на температуру пика растворителя (фиг. 8.24), его высоту (фиг. 8.25 и 8.26), пик затухания (фиг. 8.25 и 8.26), энергию активации (фиг. 8.27 и 8.28) и фон затухания (фиг. 8.25 и 8.26). Измерения в сплавах Fe — C и Fe — N указывают на резкий подъем энергии активации при очень небольших концентрациях примеси. При высоких содержаниях углерода и азота энергия активации почти постоянна. Температура пика на пологой части кривой энергии активации была постоянной. Эти результаты указывают на насыщение границы. Насыщение углеродом происходит при  $\sim 0,09\%$ , а азотом при  $\sim 0,02\%$ . Обе концентрации мно-

го выше пределов растворимости С и N в решетке. Этот результат предполагает, что растворимость С и N в границах зерен отлична от таковой в совершенной решетке. Аналогичные результаты были получены при измерении диффузии (гл. 4).



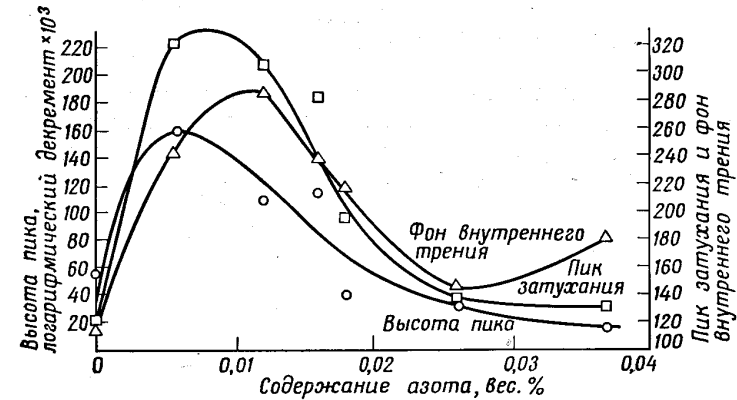
Фиг. 8.24. Изменение зернограничного пика затухания с содержанием углерода [50].



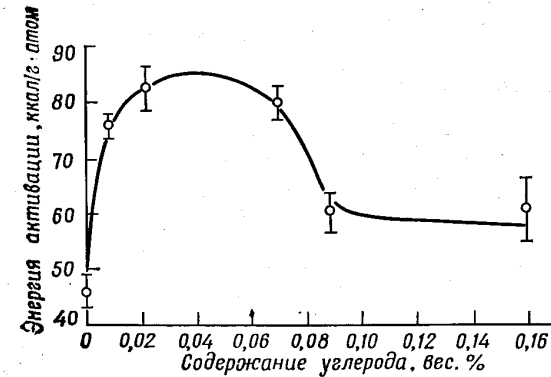
Фиг. 8.25. Зернограничное затухание в железе. Изменение затухания с содержанием углерода [50].

Несколько иные результаты были получены для сплавов Ti — O. В сплавах Ti — O атомы кислорода занимают ортаэдрические позиции внедрения ( $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) и ( $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{3}{4}$ ) в плотноупакованной гексагональной элементарной ячейке [89, 90]. Прат и др. [32] исследовали сплавы Ti — O при содержании от 0,8 до 4,5% O.

Кривые затухания в этих сплавах можно разделить на три компоненты: фоновую и два характеристических пика. Было показано, что один из пиков (вблизи 750°C, частота 0,5 Гц) обусловлен зерно-



Фиг. 8.26. Пик затухания, высота пика, фон внутреннего трения в железе в функции содержания N [50].



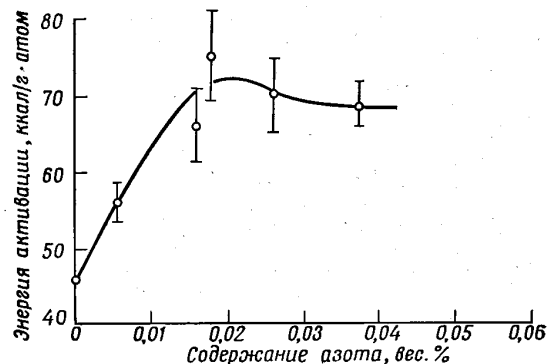
Фиг. 8.27. Изменение энергии активации зернограничного затухания в железе от содержания углерода [50].

граничной релаксацией. Это было очевидно по его зависимости от размера зерна. Зернограничный пик в сплавах Ti — O находится при более высоких температурах, чем в чистом Ti. В сплаве с 4,5% O пик находится на 95°C выше, чем в чистом Ti.

Пик уменьшается с ростом содержания кислорода и сдвигается при этом к более низким значениям температур. Этот пик можно

интерпретировать как примесный пик кислорода. Полагают, что соответствующий пик растворителя был слишком небольшим, чтобы его можно было наблюдать даже при самых малых концентрациях примеси. Второй пик (при температуре 400°C, 0,5 Гц) обусловлен, по-видимому, диффузией кислорода в поле напряжений. Эта диффузия может происходить между решеткой зерна и границами.

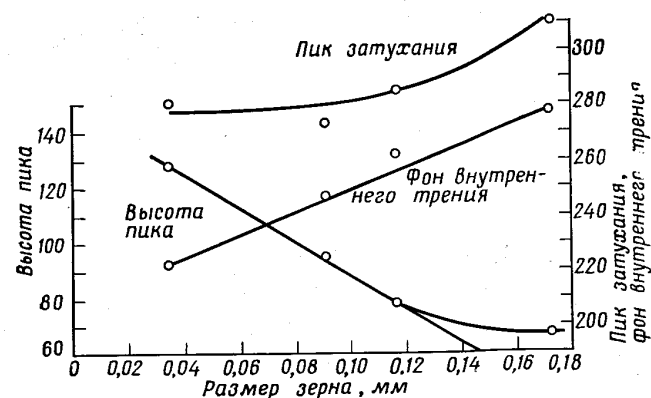
На основе имеющихся данных можно сделать заключение, что примеси внедрения могут оказывать влияние на пик зерногра-



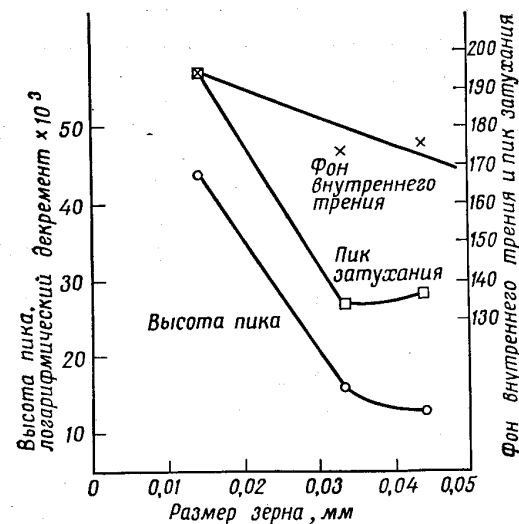
Фиг. 8.28. Изменение энергии активации зернограничного затухания в железе от содержания азота [50].

ничного затухания двумя путями. Температура, высота и энергия активации пика растворителя могут расти без появления новых (примесных) пиков затухания. Вторая возможность заключается в том, что примеси внедрения снижают и в конце концов исключают пик растворителя, при этом они дают новый (примесный) пик, подобный пику примесей замещения. Высота, температура и энергия активации этого примесного пика зависят от концентрации примесей внедрения. Причины различного влияния примесей внедрения в настоящее время не понятны. Возможно, что они связаны с кристаллической структурой границ зерен и позициями внедрения, занимаемыми атомами примеси.

**Влияние размера зерна.** Влияние размера зерна на зернограничное затухание и фон внутреннего трения для Fe, содержащего 0,089% C, и Fe, содержащего 0,0375% N, показано на фиг. 8.29 и 8.30 [50]. Видно, что оба сплава в отношении фона внутреннего трения и зернограничного затухания ведут себя по-разному. Поскольку аналогичные данные для других сплавов, внедрения от-



Фиг. 8.29. Изменение пика затухания, высоты пика и фона внутреннего трения от размера зерна в сплавах железо — углерод (0,089% C). Фон внутреннего трения условно взят при 600° С [50].



Фиг. 8.30. Изменение пика затухания, высоты пика и фона внутреннего трения с размером зерна в сплавах железо — азот (Fe + 0,0375% N) [50].

существуют, не представляется возможным обсуждать причины наблюдаемых эффектов. По-видимому, снижение зернограничного затухания с ростом размера зерна является общей особенностью сплавов внедрения. Для сплавов Fe — С это снижение является линейной функцией размера зерна, если только диаметр зерна не превышает 0,1 мм.

*Влияние атомов, растворенных по типу замещения.* Данные о влиянии атомов, растворенных по типу замещения, на зернограничное затухание в твердых растворах внедрения имеются для Fe, содержащего С и Mg [87, 91]. В этом сплаве отжиг приводил к снижению пика затухания. Процесс, определяющий скорость этого снижения, оказался намного медленнее, чем это ожидалось для диффузионного движения внедренных атомов. Наряду со снижением пика затухания наблюдалось охрупчивание материала. Исследования методом авторыдиографии показали [92], что концентрация Mg и С на границах зерен хрупких образцов была намного выше, чем для вязких образцов. Так как энергии активации процесса охрупчивания и диффузии атомов Mg в Fe оказались примерно одинаковыми, было сделано предположение, что наблюдаемое снижение пика затухания обусловлено одновременной диффузией и сегрегацией на границах зерен атомов, растворенных по типу замещения и внедрения. Другой возможностью, которую, по-видимому, можно проверить методами реплик или электронной микроскопии на просвет, является выделение небольших частиц второй фазы.

### 8.3. Модели зернограничного внутреннего трения

#### 8.3.1. Модели проскальзывания

Первая модель внутреннего трения на границах зерен была предложена Ке [4, 5]. Он предположил, что зернограничное затухание обусловлено проскальзыванием по границам зерен. Для того чтобы получить количественное выражение, связывающее скорость проскальзывания и интенсивность затухания, Ке допустил, что зернограничное проскальзывание является основой вязкого поведения границы. Граница рассматривается как тонкий вязкий слой между двумя зернами. Для плоской границы постоянной толщины с линейными размерами, близкими к диаметру зерна  $d$ , Ке получил коэффициент вязкости

$$\eta = \alpha \frac{DG\tau}{d}, \quad (11)$$

где  $G$  — нерелаксированный модуль сдвига, а  $\tau$  — время, в течение которого может происходить релаксация напряжения. Согласно расчетам Ке, постоянная  $\alpha$  равна 1. С помощью более сложных

расчетов Смит [93] показал, что  $\alpha$  равна 6. Поскольку релаксация является термически активированным процессом, температурная зависимость может быть записана в форме

$$\eta = \eta_0 \exp(Q/kT), \quad (12)$$

где  $Q$ , согласно модели Ке, — энтальпия активации зернограничного проскальзывания. Из уравнений (6), (11), (12) следует выражение для логарифмического декремента затухания

$$\delta = \frac{\omega d \eta_0}{6DG} \exp(Q/kT). \quad (13)$$

При значениях  $\delta$ , соответствующих пику ( $\omega\tau = 1$ ,  $T_p$  — температура пика), зависимость  $\ln \omega$  от  $1/T_p$  при постоянном размере зерна  $D$  или зависимость  $\ln D$  от  $1/T_p$  при постоянной частоте  $\omega$  будет прямой линией.

Атомные модели, объясняющие предполагаемое вязкое поведение границы, предложены Ке [64] и Моттом [94]. В модели Мотта граница рассматривается как переходная область, состоящая из островков хорошего и плохого соответствия. Скольжение осуществляется разупорядочением групп из нескольких атомов в островке «хорошего соответствия». Ке считает, что процесс скольжения связан с воздействием атомов друг на друга в областях разупорядочения между островками хорошего соответствия. Обе теории отличаются главным образом предположением о числе атомов, вовлекаемых в основной процесс. Согласно модели Ке, энергия активации зернограничного затухания  $Q_f$  будет совпадать с таковой для самодиффузии. Модель Мотта предсказывает, что  $Q_f$  будет равна  $nL$ , где  $n$  — число разупорядоченных атомов, а  $L$  — скрытая теплота плавления на 1 атом.

Основываясь на недавних измерениях зернограничного затухания в сплавах САП, Шнейдерс и Шиллер отмечают [95], что механизм зернограничной релаксации обусловлен, по-видимому, перераспределением атомов в границе зерна, которое приводит к смещению двух зерен относительно друг друга. Атомы в границе образуют структуру, которая существенно определяется структурой решетки зерен, их ориентационным соотношением, а также положением самой границы в пространстве. Если приложить к границе зерна внешнее сдвиговое напряжение, то некоторые атомы границы будут перемещаться в новые, энергетически более выгодные положения. Энергетический барьер, существующий между новым и старым положениями этих атомов, можно сравнить с энергетическим барьером между различными положениями атомов, диффундирующих вдоль границы. Можно показать [95], что все релаксационные процессы, которые основаны на движении атомов между равновесными положениями, разделенными

энергетическим барьером высотой  $U$ , можно описать уравнением

$$\delta = \pi M_{\infty} \frac{q^2 N}{kT} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

где

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right).$$

В уравнениях, приведенных выше,  $M_{\infty}$  — нерелаксированный модуль;  $q$  — сдвиг, соответствующий перемещению одного атома;  $N$  — число атомов в единице объема, вовлеченных в процесс;  $\omega$  — частота;  $\tau$  — время релаксации;  $\tau_0$  — время релаксации для бесконечно высокой температуры;  $T$  — абсолютная температура.

Из геометрического рассмотрения атомной плотности в границе было получено следующее выражение для зернограничного затухания [95]:

$$\delta = \pi M_{\infty} \frac{a a^2}{d} \frac{1}{kT} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (14)$$

где  $d$  — диаметр зерна,  $a^2$  — площадь атома,  $a$  — константа порядка 1.

Ни в модели Ке, ни в модели Мотта не предполагается существование корреляции между энергиями активации зернограничного затухания  $Q_f$  и зернограничной диффузии  $Q_d$ . Однако такая корреляция, по крайней мере для некоторых металлов, по-видимому, существует (табл. 8.1). Корреляция такого вида соответствует модели Шнейдеса и Шиллера. Модель проскальзывания подтверждается экспериментами по зернограничному затуханию на сплавах, содержащих выделения (стр. 349), отмечалось, что зернограничное затухание снижается примерно в 10 раз при образовании мелкодисперсных выделений по границам зерен (как, например, в сплаве  $\text{Cu} - \text{Co}$ ). Увеличение размера частиц выделений (увеличение расстояния между ними) увеличивает зернограничное затухание. Эти результаты можно объяснить зернограничным проскальзыванием. Выделения по границам зерен ограничивают величину проскальзывания. При увеличении размера частиц расстояние между ними возрастает и проскальзывание может происходить на большее расстояние.

Существует, однако, ряд экспериментальных результатов, которые не согласуются с тремя описанными выше моделями. Модели предсказывают  $\delta \sim d$  или  $\delta \sim d^{-1}$ , в то время как экспериментальные результаты соответствуют соотношению  $\delta \sim d^2$ . Более того, для объяснения пиков затухания (примесных и растворителя), наблюдаемых в твердых растворах, делаются дополнительные предположения. Так, для объяснения эффектов затухания, наблюдаемых

в твердых растворах, в работе [96] предполагается, что по мере добавления растворенных атомов некоторые границы (не указывается какие) первыми освобождаются от растворенных атомов, в то время как другие содержат различные их количества. Это приводит к двум пикам, один из которых обусловлен границами, свободными от примесей, другой — границами, содержащими растворенные атомы. Предполагается, что по мере роста концентрации растворенных атомов число границ, свободных от примесей, уменьшается, так что в конце концов все границы содержат примеси. Это объяснение оставляет, однако, некоторые вопросы открытыми. Такая модель должна предсказывать более или менее непрерывный переход между пиком растворителя и примесным пиком, поскольку в ней предполагается, что границы, вначале свободные от примесей, поглощают атомы примесей, и концентрация последних непрерывно растет. Трудно поэтому понять, почему энергия активации релаксационного процесса должна меняться скачком от значения, соответствующего пику растворителя, до значения, соответствующего примесному пику. То, что по мере роста концентрации примеси в матрице постепенно меняется концентрация примеси на границах, достаточно убедительно доказано результатами экспериментов по сегрегации примесей (см., например, [97]).

Несколько модифицированную форму модели проскальзывания для объяснения зернограничного затухания предложил Маклин [98]. Он предполагает, что зернограничное проскальзывание сдерживается небольшими выступами, которые, как известно, существуют на границах зерен. Для того чтобы преодолеть эту силу торможения и снять выступы, граница зерна может испускать дислокационные петли с соответствующими векторами Бюргерса в зерно, прилегающее к выступу. Этот процесс обратим при малых напряжениях вследствие линейного натяжения дислокаций. Когда проскальзывание происходит в обратном направлении, дислокационные петли могут аннигилировать на границе или могут возникать другие петли. Дислокационные петли такого рода на выступах границы зерна наблюдали недавно электронно-микроскопически [99]. Однако все еще не установлено, является ли образование этих петель процессом, определяющим скорость зернограничного затухания. С точки зрения этой модели наблюдаемый спектр времен релаксации можно объяснить различием радиусов дислокационных петель. Однако объяснение примесного пика и пика растворителя требует дополнительных предположений.

### 8.3.2. Миграция выступов на границах зерен

Недавно Джифкинс [100] предложил механизм зернограничного затухания, основанный на термически активированном перераспределении атомов. Предполагается, что выступы, имеющиеся

на границах зерен [101], перемещаются под действием циклического напряжения вперед — назад благодаря диффузии атомов. На основе данных о кинетике проскальзывания по границам зерен [102, 103] можно показать, что при частоте приложенного напряжения порядка 1 Гц выступы перемещаются на расстоянии порядка нескольких атомных, что обеспечивает необходимый «элемент вязкости» внутреннего трения. С точки зрения этой модели спектр времен релаксации связан с распределением выступов по размерам. Модель Джифкинса позволяет объяснить результаты, полученные при исследовании алюминиевых проволок [104]. При деформации кручением релаксация в этих проволоках не завершается, как обычно, за несколько секунд, а продолжается в течение 20 мин. Это можно понять, если допустить, что в условиях одноосного напряжения выступы продолжают перемещаться до тех пор, пока не останавливаются препятствиями типа стыков зерен. Влияние примесей на пик растворителя объясняется следующим образом. Движение выступов тормозится сегрегированными атомами примеси, и если это движение блокируется, пик растворителя отсутствует.

### 8.3.3. Затухание, обусловленное дислокациями в границах зерен

Робертс и Барранд [42] разработали дислокационную модель зернограничного затухания. Она основана на эмпирическом соотношении между степенью релаксации, энергией активации зернограничного затухания  $Q_f$  и шириной расщепленных дислокаций. Соотношение такого рода впервые было предложено Кордеа и Спритнаком [105] и вновь подчеркнуто в несколько измененном варианте Робертсом и Баррандом [42]. Для объяснения зернограничного затухания Робертс и Барранд предположили, что в металлах с высокой энергией дефектов упаковки, таких, как Al и Ni, зернограничное затухание осуществляется комбинированным движением дислокаций в границе (скольжением и переползанием)<sup>1</sup>. Энергия активации этого процесса будет равна энергии активации переползания, т. е. энергии активации самодиффузии в решетке.

В металлах с низкой энергией дефектов упаковки, таких, например, как Ag, переползание энергетически невыгодно, поскольку

<sup>1</sup> Модель основана на предположении о том, что в границах зерен существуют дислокации и что эти дислокации имеют вектор Бюргера дислокаций решетки и диссоциируют подобно последним. Первое предположение подтверждается некоторыми наблюдениями с помощью ионного микроскопа. Однако второе предположение в настоящее время дискуссионно. Поэтому вся модель требует, очевидно, дальнейшего экспериментального подтверждения.

дислокации сильно расщеплены. Предполагается поэтому, что релаксационный процесс осуществляется обратимым скольжением, которое дает более низкую высоту пика, поскольку число дислокаций и расстояние, на которое они перемещаются, в этом случае ниже, чем при совместном процессе переползания и скольжения. Для того чтобы процесс скольжения мог проявиться как релаксационный пик, он должен быть термически активированным, но при обычных условиях это не так. Предусматривается поэтому, что скольжение расщепленных дислокаций ограничено препятствиями в границе, например единичными атомами или их группами. Для того чтобы произошло скольжение, эти атомы должны осуществить диффузионное перемещение. Предполагается поэтому, что в металлах с низкой энергией дефектов упаковки скольжение дислокаций контролируется зернограничной диффузией. Для промежуточных значений энергии дефектов упаковки (например, в Au, Cu) механизм совместного скольжения и переползания дислокаций будет энергетически не выгоден, если нет достаточного количества источников, способных обеспечить высокую концентрацию вакансий, необходимую для переползания расщепленных дислокаций. В этом случае энергия активации будет лежать между энергиями активации объемной и зернограничной диффузий. Модель в ее настоящем виде имеет то несомненное достоинство, что дает разумное объяснение наблюдаемых значений  $\Delta$  и  $Q_f$ . Это объяснение связано, однако, с предположением, что дислокации в границах зерен имеют ту же структуру и энергию дефектов упаковки, что и дислокации решетки. В настоящее время отсутствует экспериментальное или теоретическое подтверждение этой идеи. Недавние наблюдения зернограничных дислокаций [106—108] методом электронной микроскопии на просвет показали, что зернограничные дислокации могут иметь сложные векторы Бюргера. До сих пор невозможно, однако, получить информацию об энергии «дефектов упаковки» в границах зерен. С целью объяснения наблюдаемого влияния размеров зерен на степень зернограничной релаксации (см. раздел о влиянии размера зерна на затухание в чистых металлах, стр. 334) были выдвинуты следующие предположения. Полная энергия, диссипируемая в процессе релаксации, зависит не только от расстояния, на которое передвигается дислокация, но и от числа подвижных дислокаций. Предполагается, что с увеличением размера зерна число дислокаций в границе снижается. Например, процесс вторичной рекристаллизации может привести к образованию большого числа границ, обладающих совершенным ориентационным соотношением. Эти границы могут иметь особые свойства и поэтому не давать вклада в зернограничное затухание.

В разделе о затухании в твердых растворах замещения было показано, что растворенные атомы дают самостоятельный примесный



пик, а высота пика растворителя снижается с ростом концентрации примеси. Результаты, полученные для твердых растворов замещения, можно объяснить с точки зрения модели дислокационного затухания следующим образом. Атомы примеси концентрируются преимущественно вблизи дислокаций границы и благодаря сильной связи между ними препятствуют движению последних. Примесь, сегрегированная на расщепленной дислокации, может как увеличивать, так и уменьшать равновесное расстояние  $d_0$  между частичными дислокациями [109, 110]. Величина  $d_0$ , которая в чистых металлах определяет скорость процесса, теперь не является столь важной, поскольку движение дислокаций целиком зависит от диффузии примесной «атмосферы». Переползание будет менее выгодно, поскольку подвод вакансий уменьшается благодаря насыщению ступенек примесью. (Это утверждение связано с предположением о том, что дислокации в границах зерен имеют ступеньки.) Предполагается, следовательно, что в твердых растворах замещения основным релаксационным процессом является скольжение дислокаций в границе, скорость которого определяется диффузией примесей. Это может привести к появлению новых пиков затухания (примесных пиков). Соотношения величин пиков растворителя и примеси будут зависеть от числа дислокаций, связанных примесью. При концентрации примеси порядка  $10^{-6}$  атомных долей определенные границы могут быть полностью свободны от примесных атомов, и дислокации таких границ будут давать вклад в пик растворителя. По мере увеличения содержания примеси число свободных границ уменьшается за счет границ, на которых происходит сегрегация примеси.

Объяснение зернограничного затухания с помощью дислокационной модели оспаривалось Шнейдерсом и Шиллером [95] на основе полученных ими данных о зернограничном затухании в сплавах САП. Сплавы САП состояли из частиц  $Al_2O_3$ , распределенных в матрице Al с очень малым размером зерна ( $\sim 0,5$  мкм). Температура рекристаллизации этих сплавов близка к точке плавления Al ( $T_m$ ). Поэтому дислокационная и зернограничная структуры при температурах значительно ниже  $T_m$  очень стабильны. Измерения на сплаве САП, содержащем 4%  $Al_2O_3$ , показали, что логарифмический декремент затухания по границам зерен Al составляет  $2 \cdot 10^{-2}$ . Чтобы объяснить этот эффект затухания с помощью дислокаций, необходима их общая плотность  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$  [111]. Поскольку в упомянутой выше модели зернограничного затухания дислокации локализованы в объеме, занимаемом границами зерен, и поскольку на  $1 \text{ см}^2$  обычно имеется небольшое число границ, получаемая отсюда «плотность дислокаций» (число дислокационных линий на единицу площади границы) составляет  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ , что является нереальным значением.

### 8.3.4. Модель миграции границ зерен

На основе экспериментальных наблюдений, которые свидетельствуют о том, что некоторые металлы обнаруживают одинаковую энергию активации зернограничной диффузии, миграции границ и зернограничного затухания, было выдвинуто предположение [49, 50], что основной процесс зернограничного затухания связан с диффузией по границам. При воздействии циклического напряжения граница зерна обратимо смещается то к одному, то к другому соседнему зерну. Поскольку граница имеет обычно нерегулярную форму, ее миграция будет связана с движением одиночных атомов или небольшого числа атомов.

Этот механизм характеризуется предэкспоненциальным множителем, близким к  $\tau_0$  для единичных атомных прыжков, и энергией активации, соответствующей энергии активации диффузии по границам зерен. Существование пиков растворителя и примесного пика можно объяснить на языке этой модели следующим образом. В сплавах замещения при небольшом содержании примеси атомы в границе зерна могут быть двух типов — атомы растворителя и растворенные атомы. Каждый тип атомов может иметь собственную энергию активации перескока из одного положения в ядре границы в другое. Следовательно, должны наблюдаться два пика затухания. Предполагается, что по мере увеличения содержания атомов примеси все выгодные позиции занимают этими атомами и поэтому наблюдается один лишь примесный пик. Атомы примеси внедрения могут занимать наиболее выгодные позиции на границах. Энергетический барьер, преодолеваемый атомом растворителя, в этом случае будет выше, чем в чистом металле, поэтому должна быть подведена дополнительная энергия. Двух пиков теперь не будет, а будет наблюдаться обычный пик растворителя с большей энергией активации, равной энергии активации диффузии атомов растворителя в границе. Имеется ряд экспериментальных данных, которые можно сопоставить с теорией. Измерения зернограничного затухания в бинарных сплавах Cu и Ti (см. раздел о затухании в твердых растворах замещения, стр. 343) показали, что энергия активации зернограничной релаксации определяется соотношением размеров атомов растворителя и растворенного элемента. В тройных сплавах, которые содержали атомы разного размера, наблюдался аддитивный эффект. С точки зрения обсуждаемой модели этот факт может быть понят следующим образом. Когда образец содержит лишь один тип примесных атомов, они занимают определенные позиции и на границе и дают примесный пик с энергией активации, обусловленный диффузионным движением этих атомов. Примесные атомы другого размера занимают другие позиции и дают другой пик. Можно ожидать поэтому, что, когда образец содержит примесные атомы двух различных размеров, они занимают в границе, по край-

ней мере при небольших концентрациях, независимые позиции, соответствующие их размерам, и дают аддитивный эффект, проявляющийся в энергии активации, температуре и величине пика. Возможно, конечно, эффекты взаимодействия, приводящие к отклонению от аддитивности. Наблюдаемое смещение пика растворителя в сплавах Fe — C и Fe — N подтверждает эту модель. Атомы внедрения, сегрегированные на границе, увеличивают энергетический барьер для диффузии атомов растворителя, и поэтому при увеличении содержания примесей пик растворителя смещается к более высоким температурам. Удивительно, однако, что энергия активации зернограничного затухания в растворах внедрения может быть выше энергии активации объемной самодиффузии, как это было найдено для сплавов Fe — N и Fe — C [50].

Влияние закалки на зернограничное затухание можно объяснить с точки зрения модели миграции, предполагая, что закалочные вакансии ускоряют диффузию примесных атомов к границе, а также увеличивают подвижность атомов в границе. Оба предположения основаны на хорошо известных фактах: повышенного (неравномерного) содержания примесей вблизи границ в закаленных образцах и более высокой подвижности границ зерен в поликристаллах, содержащих избыточные вакансии. (Эти эффекты и связанные с ними экспериментальные результаты обсуждались в главе о миграции границ.) Наблюдаемый широкий спектр времен релаксации также, по крайней мере качественно, согласуется с моделью миграции: энергетический барьер диффузии по границам зерен для разных атомов разный; поэтому можно ожидать, что будет существовать спектр времен релаксации. Данные об изменении времени релаксации при изменении размера зерна можно считать в рамках этой модели указанием на изменения структуры границ при росте зерен. Следует отметить, что в настоящее время нет прямых экспериментальных подтверждений этому предположению.

С точки зрения последних атомных моделей миграции границ [112, 113] циклическая миграция границы зерна, обусловленная приложенным напряжением, может быть представлена как циклическое движение ступенек, образующих границу зерна (гл. 6). Под воздействием внешнего сдвигового напряжения ступеньки на поверхности одного зерна испускают атомы, которые поглощаются ступеньками на поверхности другого зерна; результатом этого является миграция границы. С микроскопической точки зрения последний процесс — это движение ступенек на поверхностях обоих зерен. При изменении направления сдвигового напряжения процесс идет в обратную сторону. Это означает, что при зернограничном затухании происходит движение ступенек, вызванное циклическим напряжением. Примесные атомы, сегрегированные на границе зерна, взаимодействуют со ступеньками. Если концентрация примесных атомов очень мала, то границу можно рассма-

тривать как смесь «чистых» ступенек и ступенек, связанных с примесными атомами. Увеличение содержания растворенных атомов снижает число «чистых» ступенек. По аналогии с моделью миграции зернограничного затухания «чистые» ступеньки можно связать с пиком растворителя, в то время как миграция других ступенек будет связана с примесным пиком.

### 8.3.5. Модель высокотемпературного пика затухания

Первая модель, объясняющая высокотемпературные пики (ВТП) в чистых металлах, была предложена Маршем и Холлом [12]. Они выдвинули предположение, что ВТП обусловлен нестабильными границами зерен, точнее, теми границами зерен, которые могут снижать свою поверхностную энергию, меняя положение в пространстве [114]. Предполагается, что в произвольно ориентированном поликристалле существуют как стабильные, так и нестабильные границы. В результате длительного отжига в структуре поликристалла будут преобладать наиболее стабильные границы, которые могут давать другой пик затухания, поскольку для границ двух типов основные процессы зернограничной релаксации могут быть различными. Предполагается, что стабильность границ определяется в основном ориентационным соотношением зерен.

Другая модель ВТП была предложена Ликом и его сотрудниками [10, 22, 41]. Предполагается, что ВТП обусловлен зернограничным проскальзыванием, которое происходит только тогда, когда размер зерна велик настолько, что индивидуальная граница зерна пересекает весь образец. Эта модель подтверждается результатами измерения высоты пика в функции размера зерна. ВТП впервые появляется тогда, когда отдельные границы достигают размера поперечного сечения образца, и достигает максимума, когда образец имеет «бамбуковую» структуру. Наблюдаемая энергия активации ВТП всегда больше, чем у обычного зернограничного пика и почти равна энергии активации объемной диффузии. Это дает основание предполагать, что релаксационный процесс контролируется в основном диффузией в смежных зернах. Диффузионный процесс такого рода необходим для удаления нерегулярностей в границах зерен, сдерживающих зернограничное проскальзывание. Нерегулярности в границах могут быть удалены как с помощью объемной, так и с помощью зернограничной диффузии. В зависимости от соотношения между указанными процессами энергия активации ВТП может принимать некоторое значение, промежуточное между энергиями активации объемной и зернограничной диффузии. Высокую степень релаксации, наблюдаемую в сплавах Au — Cu почти стехиометрического состава, можно объяснить сглаживанием нерегулярностей границ путем адсорбции на границах сплавов растворенных атомов различных размеров [41].

### 8.3.6. Модель пика затухания при промежуточных температурах

Экспериментальные данные указывают на связь между высотой пика при промежуточных температурах (ППП) и плотностью двойников отжига [10]. Поэтому было выдвинуто предположение, что ППП обусловлен обратимой миграцией границ двойников отжига при воздействии напряжений. Двойники отжига часто не распространяются на все зерно, а заканчиваются внутри зерна на некогерентной границе двойника. Кроме того, когерентные границы двойников имеют часто ступенчатый характер [115], причем ступеньки состоят из некогерентных границ. При воздействии внешних напряжений небольшие ступеньки на когерентной поверхности раздела двойника могут мигрировать вдоль нее с помощью соответствующего перераспределения атомов. Такая миграция должна приводить к локальной деформации, являющейся источником неупругости.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Zener C., *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, 1949.
- Van Bueren H. G., *Imperfections in Crystals*, North Holland Publ. Co., 1961; есть перевод: Ван Бюрен, Дефекты в кристаллах, 1962.
- Nowick A. S., *Prog. Met. Phys.*, **4**, 1 (1953).
- Kê T. S., *Phys. Rev.*, **71**, 533 (1947).
- Kê T. S., *Phys. Rev.*, **72**, 41 (1947).
- Pearson S., Rotherham L., *Trans. AIME*, **206**, 894 (1956).
- Cordea J. U., Spretnak J. W., *Trans. AIME*, **236**, 1685 (1966).
- Roberts J. T. A., диссертация, Ph. D., Univ. of Manchester, 1968.
- Гринь А. В., *ФММ*, **9** (4), 613 (1960).
- Williams M., Leak G. M., *Acta Met.*, **15**, 1111 (1967).
- Starr C. D., Vicars E. C., Goldberg A., Dorn J. E., *Trans. ASM*, **45**, 275 (1953).
- Marsh D. R., Hall L. D., *J. Metals*, **5**, 937 (1953).
- Köster W., Bangert L., Hafner J., *Zeitschr. f. Metallk.*, **47**, 224 (1956).
- Ichyama T., *Nippon Zinzoku Gakkai-Si*, **24**(3), 191 (1960).
- Weinig S., Machlin E. S., *Trans. AIME*, **209**, 32 (1957).
- Quader M. A., *J. Appl. Phys.*, **33**, 1922 (1962).
- Köster W., Bangert L., Lang W., *Zeitschr. f. Metallk.*, **46**, 84 (1955).
- Rotherham L., Pearson S., *Trans. AIME*, **206**, 881 (1956).
- Мальцева Г. К., Золотухин И. В., Постников В. С., *ФММ*, **16** (5), 754 (1963).
- Peters D. T., Bisseliches J. C., Spretnak J. W., *Trans. AIME*, **230**, 530 (1964).
- Marsh K. J., *Acta Met.*, **2**, 530 (1954).
- De Morton M., Leak G. M., *Acta Met.*, **14**, 1140 (1966).
- Leak G. M., *Prog. in Appl. Mat. Res.*, **4**, 1 (1964).
- Barrand P., *Acta Met.*, **14**, 1247 (1966).
- Kê T. S., *Trans. AIME*, **176**, 448 (1948).
- Murray M. J., диссертация, Ph. D., Cambridge University, 1966.
- Александров Л. Н., Мордюк В. С., *ФММ*, **21**, 103 (1966).
- Постников В. С., *УФН*, **66** (1), 43 (1958).
- Roberts J. T. A., Barrand P., *J. Inst. Met.*, **96**, 172 (1968).
- Schnitzel R. H., *J. Appl. Phys.*, **30**, 2011 (1959).
- Rotherham L., Smith A. D. N., Greenough G. B., *J. Inst. Met.*, **79**, 439 (1951).
- Pratt N. J., Bratina W. J., Chalmers B., *Acta Met.*, **2**, 203 (1954).
- Miller D. R., *Trans. AIME*, **224**, 275 (1962).
- Александров Л. Н., *ФММ*, **13** (4), 636 (1962).
- Robert S. G., Barrand P., Leak G. M., *Scripta Met.*, **3**, 409 (1969).
- Bratina W. J., Winegard W. C., *Trans. AIME*, **206**, 186 (1956).
- Bungert K., Preisendanz H., *Zeitschr. f. Metallk.*, **51**, 280 (1960).
- Shewmon P., *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, N. Y., 1963, p. 171; есть перевод: Шьюмон П., Диффузия в твердых телах, изд-во «Металлургия», 1966.
- Jessang T., Hirth J. P., *Phil. Mag.*, **13**, 657 (1966).
- Dillamore I. L., Smallman R. E., *Phil. Mag.*, **12**, 191 (1965).
- De Morton M., Leak G. M., *Met. Sci. J.*, **1**, 166 (1967).
- Roberts J. T. A., Barrand P., *Trans. AIME*, **242**, 2299 (1968).
- Roberts J. T. A., частное сообщение.
- Wiechert E., *Ann. Phys.*, **50**, 335 (1893).
- Wiechert E., *Ann. Phys.*, **50**, 546 (1893).
- Nowick A. S., Berry B. S., IBM, *J. Res. Develop.*, p. 297 (Oct. 1961).
- Nowick A. S., ASTM Spec. Techn. Publ. No. 378, 1965, p. 21.
- Bangert K., Preisendanz H., *Zeitschr. f. Metallk.*, **51**, 280 (1960).
- Leak G. M., *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 1520 (1961).
- Miles G. W., Leak G. M., *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 1529 (1961).
- Гринь А. В., *ФММ*, **4** (2), 383 (1957).
- Кекало И. Б., Лившиц Б. Т., *ФММ*, **13** (1), 54 (1962).
- Bisseliches J., Peters D. T., Spretnak J. W., будет опубликовано: см. [20].
- Koster W., Bangert L., Hafner J., *Zeitschr. f. Metallk.*, **47**, 224 (1956).
- Friedel J., Boulanger C., Crussard C., *Acta Met.*, **3**, 380 (1955).
- Friedel J., *Metaux et Corrosion*, **36**, 148 (1961).
- Daisko O. I., Pavlov V. A., *Relaxation Phenomena in Solids*, 1963, Consultant's Bureau, N. Y., p. 174.
- Winter J. W., Weinig S., *Trans. AIME*, **215**, 74 (1959).
- Pearson S., Royal Aircraft Establishment Rep. No. Met. 67, 1951.
- Rotherham L., Pearson S., *J. Metals*, **8**, 881 (1965).
- Starr C. D., Vicars E. C., Goldberg A., Dorn J. E., N7-ONR-295, Task Order 11, 17th Techn. Rep., 1952.
- Kê T. S., Kung Ch. P., *Scientia Sinica*, **4**(1), 55 (1955).
- Köster W., *Zeitschr. f. Metallk.*, **39**, 9 (1948).
- Kê T. S., *J. Appl. Phys.*, **20**, 1226 (1949).
- Панин В. Е., Кудрявцева Л. А., Сидорова Т. С., Бушнев Л. С., *ФММ*, **12** (6), 927 (1961).
- Weinig S., Machlin E. S., *J. Metals*, **9**, 32 (1957).
- Childs B. C., Le Claire A. D., *Acta Met.*, **2**, 718 (1954).
- Мальцева Г. К., Золотухин И. В., Постников В. С., *ФММ*, **16** (5), 754 (1963).
- Maringer R. E., Schwoppe A. C., *Trans. AIME*, **200**, 365 (1954).
- Rotherham L., Pearson S., *J. Metals*, **8**, 894 (1956).
- Гринь А. В., *Труды Института физики металлов АН СССР*, **22**, 101 (1959).
- Шматов В. Т., Гринь А. В., *ФММ*, **8** (6), 829 (1959).
- Bungardt K., Preisendanz H., *Arch. Eisenhüttenwesen*, **27**, 715 (1956).
- Barrand P., *Acta Met.*, **14**, 1247 (1966).
- Barrand P., *Met. Sci. J.*, **1**, 127 (1967).
- Borg R. J., Birchenall C. E., *Trans. AIME*, **218**, 980 (1960).
- Buffington F. S., Hirano K., Gohen M., *Acta Met.*, **9**, 434 (1961).
- Hirang K., Cohen M., Averbach B. L., *Acta Met.*, **9**, 440 (1961).

79. Stanley J., Wert C., *J. Appl. Phys.*, **32**, 267 (1961).  
 80. Nowick A. S., *J. Appl. Phys.*, **22**, 925 (1951).  
 81. Köster W., Lang W., *Zeitschr. f. Metallk.*, **49**, 419 (1958).  
 82. Гринь А. В., *ФММ*, **4** (3), 561 (1957).  
 83. Nowick A. S., Li C. Y., *Trans. AIME*, **221**, 108 (1961).  
 84. Nowick A. S., Sladek R. J., *Acta Met.*, **1**, 131 (1953).  
 85. Roswell A. E., Nowick A. S., *J. Metals*, **5**, 1259 (1953).  
 86. Li C. Y., Nowick A. S., *Phys. Rev.*, **103**, 294 (1956).  
 87. Wert J. J., Rosenthal P. C., *Trans. ASM*, **55**, 439 (1962).  
 88. Bungardt K., Preisendanz H., *Zeitschr. f. Metallk.*, **51**, 280 (1960).  
 89. Ehrlich P., *Angew. Chemie*, May/June, 163 (1947).  
 90. Ehrlich P., *Zeitschr. Anorg. Allgem. Chem.*, **247**, 53 (1941).  
 91. Speerchneider C. J., диссертация, University of Wisconsin, 1959.  
 92. Schultz W. W., Spec. Techn. Publ. No. 286, ASTM, 1959.  
 93. Smith A. D. N., R. A. E. Report 55, 1950.  
 94. Mott N. F., *Proc. Phys. Soc.*, **60**, 391 (1948).  
 95. Schneiders A., Schiller P., *Acta Met.*, **16**, 1075 (1968).  
 96. McLean D., Grain Boundaries in Metals, Clarendon Press, Oxford, 1957, chaps. II and III; есть перевод: Маклин Д., Границы зерен в металлах, Металлургиздат, 1960.  
 97. Gleiter H., *Acta Met.*, **18**, 117 (1970).  
 98. McLean D., Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys, Inst. of Metals, London, 1958, p. 185.  
 99. Bärö G., Gleiter H., Hornbogen E., *Mat. Sci. and Eng.*, **3**, 92 (1968/9).  
 100. Gifkins R. C., *Mat. Sci. and Eng.*, **2**, 181 (1967).  
 101. Ryan H. F., Suiter J. W., *Phil. Mag.*, **10**, 727 (1964).  
 102. Gifkins R. C., Snowdon K. U., *Trans. AIME*, **239**, 910 (1967).  
 103. Ashby M. F., Raj R., Gifkins R. C., *Scripta Met.*, **4**, 737 (1970).  
 104. Bleakney H. H., *Can. J. Techn.*, **33**, 56 (1955).  
 105. Cordea J. U., Spretnak J. W., *Trans. AIME*, **236**, 1685 (1966).  
 106. Gleiter H., Hornbogen E., Bärö G., *Acta Met.*, **16**, 1053 (1968).  
 107. Levi J., *Phys. Stat. Sol.*, **31**, 193 (1969).  
 108. Schober T., Balluffi R. W., *Phil. Mag.*, **21**, 109 (1970).  
 109. Suzuki T., Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, J. Wiley and Sons, N. Y., 1957, p. 361.  
 110. Imura T., Suzuki T., Ikushima A., Marukawa K., *J. Phys. Soc. Jap.* Suppl. II, **18**, 111 (1963).  
 111. Schiller P., *Phys. Stat. Sol.*, **5**, 391 (1964).  
 112. Gleiter H., *Acta Met.*, **17**, 565 (1969).  
 113. Gleiter H., *Acta Met.*, **17**, 853 (1969).  
 114. Gleiter H., *Acta Met.*, **18**, 23 (1970).  
 115. Gleiter H., *Acta Met.*, **17**, 1421 (1969).

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоионная микроскопия 23, 62, 72, 84  
 Авторадиография 82, 110, 159, 360  
 Анизотропия 134, 144, 166, 219  
 Асимметричная граница 20  
 — «фасеточная» структура 30  
 Атомы примеси 30, 56, 289, 363
- Вакансии 31, 68, 100, 163, 225, 354  
 Вариационный метод 72  
 Вектор Бюргерса 34, 118, 165, 318, 332  
 Внутреннее трение 17, 110, 184, 325—370  
 — фон 337  
 Высокотемпературный пик релаксации 339
- Гидростатическое давление 68  
 Глубина проникновения 139, 155
- Двойникование 52, 284  
 Двойниковая граница 108  
 — ориентация 208  
 Двухфазные материалы 219, 256  
 Деформация решетки 30  
 Дислокации 21, 34, 49, 65, 107, 312  
 Дислокационные сетки 253  
 Диссипация энергии 325  
 Диффузия объемная 140, 172  
 — по границам зерен 9, 62, 127—173, 360  
 — примесей 105
- Закалка 92, 100, 354  
 Затухание колебаний 106, 335  
 Зернограничное внутреннее трение 325—370  
 — — — модели 360—370
- Измерения электрохимического потенциала 91  
 Интерференционная микроскопия 42
- Кажущаяся энергия активации миграции границ 210, 215, 274  
 Концентрация насыщения 109  
 Кристаллографический анализ 217
- Логарифмический декремент 184, 326, 340, 361  
 Люминесцентные методы 85, 110
- Метастабильные фазы 22  
 Метод машинного моделирования 72  
 — реплик 360  
 — электронно-зондового микроанализа 159  
 — ямок травления 56  
 Механизмы диффузии 161  
 Миграция границ зерен 13, 46, 62, 89, 196—261, 286, 305  
 — — в магнитных полях 201  
 — — электрических полях 203  
 — — теория группового процесса 229  
 — — — единичного процесса 231  
 Микротвердость 62  
 — измерения 97, 110  
 Многолучевой интерферометр 269  
 Модели проскальзывания по границам зерен 310  
 Модуль Юнга 184
- Напряжение 273, 279, 290, 298, 339  
 Нерелаксированный модуль сдвига 360  
 Несопряженности 31  
 Неупругое рассеяние электронов 86  
 Низкотемпературное проскальзывание 303
- Образование субзерен 290  
 Оже-спектроскопия 80, 103, 154  
 Окисление 45, 101  
 Ориентация 24, 36, 54, 98, 144, 210, 288, 300  
 Особые границы 7, 28, 35, 48, 215  
 Отжиг 46, 89, 92, 197, 219, 247, 335

Охрупчивание 62, 102, 143, 360	111, 145, 218, 361
Параметр распределения 333	Толщина границы 146, 159, 190
Плавление границ зерен 11, 177—193	Травление границ зерен 43, 86
Плотность узлов совпадения 216	— — «фантомных» 91
Поверхностные эффекты 109	Трансмиссионная электронная микроскопия 106, 185
Подвижность межзеренных границ 23, 94, 211, 255	Увлечение частиц 221, 256—261
Полиморфные превращения 151	Углы двугранные 41, 45, 62
Полоса сброса 284	— кручения 53
Примеси 31, 89, 212, 245	— равновесные 37, 44
Проскальзывания по границам зерен 17, 268—320, 360	— разориентации 28, 49, 70, 89, 146, 208, 270
— — — бикристаллов 268	Угол сдвига фаз 325
— — — в поликристаллах 294	Удельное электросопротивление 95
Псевдодислокации 69	Узлы решетки 26
Равновесие стыка трех границ 37	Уравнение адсорбции Гиббса 111
Радиоактивный анализ 83	— Аррениуса 326
Рекристаллизация 336	— Гиббса — Томпсона 44
— вторичная 197	— Рида — Шокли 44, 49
— первичная 196, 225, 256	Ферромагнитные сплавы 73
Релаксация 21, 34, 327	— твердые растворы 348
— «атомная» 25	Химическое травление 78, 110, 154
— «жесткая» 25	Чистые металлы 207, 229, 327
Рентгеновские измерения 92, 110	«Чума» межзеренных границ 100
Решетка, измерения параметров 92	Экранизация 121
— переходная 71	Электронная микроскопия 30, 43, 73, 194, 229, 318, 360
— «пузырьковая» 119	Электронный микронзондовый анализ 83
— совершенная 71, 182	Энергии границ зерен 7, 21, 36—73, 94
— совпадения 27	— — абсолютная величина 43
Рост зерен 45, 197, 337	— активации 147, 156, 209, 274, 327, 346
Сверхрешетка совпадения 24	— дефектов упаковки 21
Сегрегация 9, 62, 77—121, 186, 255, 360	— — методы определения 39
— равновесная 77, 82, 100, 109	— — расчет 65
Симметричная граница 20	— — экспериментальные результаты 46
Склерометрическая твердость 97	Энтропия 22, 31, 64, 111, 192, 230
Скорость коррозии 89	Ядро границы 30, 65, 117
— миграции границ 214, 231	— дислокации 162
— проскальзывания 273, 279, 302	
— роста зерен 198, 213	
Случайные границы 216, 252	
Смещение 271, 282, 296	
Спектр релаксации 332, 343	
Степень релаксации 326, 334	
Структура границ зерен 7, 19—35, 65, 168, 230, 317	
Твердые растворы 212, 241, 343	
Температурная зависимость 63, 98,	

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Вступительная статья . . . . .	5
<b>ГЛАВА 1. СТРУКТУРА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ . . . . .</b>	<b>19</b>
Литература . . . . .	35
<b>ГЛАВА 2. ЭНЕРГИЯ МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ . . . . .</b>	<b>36</b>
2.1. Введение . . . . .	36
2.2. Равновесие между поверхностями раздела . . . . .	37
2.3. Экспериментальные методы определения энергии границ . . . . .	39
2.4. Экспериментальные результаты . . . . .	46
2.5. Расчеты энергии межзеренных границ . . . . .	65
Литература . . . . .	73
<b>ГЛАВА 3. СЕГРЕГАЦИЯ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН . . . . .</b>	<b>77</b>
3.1. Экспериментальные методы и результаты . . . . .	77
3.2. Теория сегрегации примесей по границам зерен . . . . .	111
Литература . . . . .	121
<b>ГЛАВА 4. ДИФФУЗИЯ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН . . . . .</b>	<b>127</b>
4.1. Экспериментальные методы . . . . .	127
4.2. Экспериментальные результаты . . . . .	134
4.3. Механизмы диффузии по границам зерен . . . . .	161
Литература . . . . .	173
<b>ГЛАВА 5. ПЛАВЛЕНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН . . . . .</b>	<b>177</b>
5.1. Теория плавления границ зерен . . . . .	177
5.2. Экспериментальные результаты . . . . .	182
Литература . . . . .	194
<b>ГЛАВА 6. МИГРАЦИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН . . . . .</b>	<b>196</b>
6.1. Экспериментальные методы . . . . .	196
6.2. Экспериментальные результаты . . . . .	205
6.3. Теория миграции границы зерна . . . . .	229
Литература . . . . .	261
<b>ГЛАВА 7. ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЕ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН . . . . .</b>	<b>268</b>
7.1. Проскальзывание по границам бикристаллов . . . . .	268
7.2. Проскальзывание по границам зерен в поликристаллах . . . . .	294
7.3. Модели проскальзывания по границам зерен . . . . .	310
Литература . . . . .	321
<b>ГЛАВА 8. ЗЕРНОГРАНИЧНОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ . . . . .</b>	<b>325</b>
8.1. Определения и методы исследования . . . . .	325
8.2. Экспериментальные результаты . . . . .	327
8.3. Модели зернограничного внутреннего трения . . . . .	360
Литература . . . . .	370
Предметный указатель . . . . .	373

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Г. Глейтер, Б. Чалмерс

БОЛЬШЕУГЛОВЫЕ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

Редактор Н. В. Серегина  
Художник Н. Ф. Алексеев  
Художественный редактор В. К. Бисенгалиев  
Технический редактор Л. П. Бирюкова  
Корректор И. И. Алексеева

Сдано в набор 24/VII 1974 г. Подписано к печати 25/XII 1974 г. Бумага кн. жур. 60×90<sup>1/16</sup>—  
—11,75 бум. л. 23,5 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 24,01. Изд. № 20/7629. Цена 2 р. 61 к. Зак. 522.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ярославский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете  
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014,  
Ярославль, ул. Свободы, 97.