

Б.С. БОКШТЕЙН  
Ч.В. КОПЕЦКИЙ  
Л.С. ШВИНДЛЕРМАН

Prof. Dr. Wolfgang Gust

**ТЕРМОДИНАМИКА  
И КИНЕТИКА  
ГРАНИЦ ЗЕРЕН  
В МЕТАЛЛАХ**

To A.G. W. Gust  
with sympathy and pleasure  
Konstantin  
203



МОСКВА "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1986

УДК 620.018/669.018

Рецензент докт. техн. наук *Б.М.Могутнов*

УДК 620.018/669.018

Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. М.: Металлургия, 1986, 224 с.

Рассмотрены термодинамические свойства границ зерен и межфазных границ в металлах, кинетика процессов диффузии и миграции на основе исследования бикристаллических образцов с известными геометрическими, кристаллографическими и химическими характеристиками границ. Дан критический обзор существующих экспериментальных методов исследования границ зерен и межфазных границ. Приведен анализ термодинамических "моделей" поверхностного слоя. Обсуждены методы определения параметров пограничной диффузии.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области металловедения и физики металлов. Ил. 113, Табл. 9. Библиогр. список 171 назв.

Научное издание

Борис Самуилович Бокштейн  
Чеслав Васильевич Копецкий  
Лазарь Симхович Швиндлерман

### ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ГРАНИЦ ЗЕРЕН В МЕТАЛЛАХ

Редактор издательства А.И.Зимина  
Художественный редактор А.А.Якубенко  
Технический редактор Е.К.Астафьева  
Корректор Л.М.Зинченко  
Обложка художника Е.Н.Ханьковой

ИБ № 2512

Подписано в печать 04.07.86 Т-16612 Формат бумаги 60x90: 1/16  
Бумага офсетная № 2 Печать офсетная Усл. печ. л. 14,0  
Усл. кр.-отт. 14,25 Уч. издл. 16,32  
Тираж 2150 экз. Заказ 2000 Цена 2 р. 50 к. Изд № 0822

Набрано в издательстве "Металлургия"  
на НПП операторами И.В.Котляровой, С.Н.Ставишник

Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,  
2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете СССР  
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли  
109033, г. Москва, Волочаевская ул., д. 40

2605000000-186  
Б 040 (01)-86 125-86

© Издательство "Металлургия, 1986

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Предисловие .....                                                                                   | 5   |
| <b>Глава I. Атомная структура большеугловых границ зерен.</b> .....                                 | 7   |
| 1. Развитие представлений о структуре границ зерен .....                                            | 7   |
| 2. Решетка совпадающих узлов (PCY) .....                                                            | 9   |
| 3. Полная решетка наложений (ПРН) .....                                                             | 9   |
| 4. Решетка зернограничных сдвигов (PЗС) .....                                                       | 10  |
| 5. Нуль-решетка .....                                                                               | 11  |
| 6. Обобщенная модель решеток PCY — ПРН для межзеренных и межфазных границ .....                     | 12  |
| 7. Модели структурных единиц, полиэдров, дисклинаций и сопрягающихся плоскостей .....               | 14  |
| <b>Глава II. Термодинамика границ зерен.</b> .....                                                  | 16  |
| 1. Развитие представлений о термодинамике границ зерен .....                                        | 16  |
| 2. Термодинамика поверхности .....                                                                  | 16  |
| 3. Гиббсова термодинамика поверхностных явлений .....                                               | 18  |
| 4. Применимость термодинамики поверхностных явлений к границам раздела в твердых телах .....        | 25  |
| 5. Метод Гиббса применительно к границам зерен .....                                                | 26  |
| 6. Адсорбция на границах зерен .....                                                                | 29  |
| 7. Поверхностные (зернограничные) растворы .....                                                    | 30  |
| 8. Экспериментальные методы и результаты изучения адсорбции на границах зерен .....                 | 36  |
| 9. Адсорбция вакансий на границах зерен .....                                                       | 48  |
| 10. Статистическая теория адсорбции .....                                                           | 50  |
| 11. Фазовые переходы на границах зерен .....                                                        | 58  |
| 12. Равновесная форма границ зерен .....                                                            | 79  |
| <b>Глава III. Диффузия по границам зерен</b> .....                                                  | 84  |
| 1. Развитие представлений о диффузии по границам зерен .....                                        | 84  |
| 2. Определение параметров диффузии по границам зерен .....                                          | 87  |
| 3. Диффузия по границам зерен в поликристаллах .....                                                | 94  |
| 4. Диффузионная ширина границы зерна .....                                                          | 97  |
| 5. Диффузия в движущихся границах и индуцированное диффузией движение границ .....                  | 99  |
| 6. Диффузия по одиночным границам зерен. Связь со структурой границ .....                           | 105 |
| 7. Диффузия по одиночным внутренним межфазным границам .....                                        | 119 |
| 8. Механизм диффузии по границам зерен .....                                                        | 130 |
| <b>Глава IV. Миграция границ зерен</b> .....                                                        | 149 |
| 1. Развитие представлений о миграции границ зерен .....                                             | 149 |
| 2. Основные определения .....                                                                       | 150 |
| 3. Движущие силы миграции границ зерен .....                                                        | 152 |
| 4. Методические вопросы измерения скорости движущейся границы зерен .....                           | 172 |
| 5. Ориентационные зависимости подвижности границ зерен. Эффект специальных границ .....             | 177 |
| 6. Взаимодействие движущейся границы зерен с примесными атомами. Теория примесного торможения ..... | 184 |

|                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7. Взаимодействие движущейся границы зерен с примесными атомами. Экспериментальные результаты. . . . . | 195 |
| 8. Эффект отрыва движущейся границы зерен от адсорбированной примеси . . . . .                         | 203 |
| 9. Основные представления о механизмах миграции границ зерен в металлах . . . . .                      | 218 |
| Библиографический список. . . . .                                                                      | 220 |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986–1990 гг. и на период до 2000 года отмечено, что главным направлением дальнейшего развития черной металлургии должно стать улучшение качества металлопродукции. Специалисты-материаловеды хорошо знают, что важнейшими элементами структуры, от которых в значительной мере зависит качество материалов, являются внутренние поверхности раздела — границы зерен и межфазные границы. Поэтому в последние годы интерес к ним исследователей вновь возрос. Это выражается в увеличении числа публикаций, широкой программе исследований, принятой в СССР, в основном, в рамках Научного Совета АН СССР "Физика, химия и механика поверхности", проведении серии семинаров и, наконец, I Всесоюзной конференции "Границы зерен в металлах" (октябрь 1983 г.). В дальнейшем эти конференции предполагается сделать традиционными.

Границы зерен в кристаллах — яркий пример диалектического единства противоположностей. Сочетание в структуре границ четко выраженных элементов кристаллического порядка с неупорядоченностью в расположении атомов, свойственной скорее жидкому и аморфному состоянию, приводит к существенным особенностям термодинамического описания границ и кинетики происходящих в них процессов. Это — с одной стороны. А с другой, границы зерен — те элементы структуры металлов, которые в значительной мере определяют прочность и надежность деталей конструкций.

Следует подчеркнуть, что основное внимание авторов книг, вышедших за последние годы (Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В., Косевич В.М., Иевлев В.М., Палатник Л.С., Федоренко А.И.) было обращено на структуру границ зерен — область научной деятельности, действительно развивающуюся наиболее быстро. Термодинамическим свойствам границ зерен и кинетике процессов на границах было уделено гораздо меньше внимания. Упомянутые проблемы обсуждались в основном в обзорах, время от времени появлявшихся на страницах научной периодики.

Почти совершенно не отражены в литературе работы по исследованию свойств и процессов в бикристаллах, содержащих индивидуальную границу с известными геометрическими, кристаллографическими и химическими характеристиками. Исследование индивидуальных границ несравненно сложнее методически, но резко возрастающие трудоемкость и длительность эксперимента полностью окупаются информационной ценностью полученных результатов. Как оказалось, статистические и кинетические характеристики индивидуальных границ зерен существенно отличаются от интегральных, описывающих границы в конгломерате зерен — поликристалле. Наши успехи как в понимании физики границ, так и в развитии таких важных приложений, как

технология микроэлектроники, технология тонких пленок, технология получения особо чистых веществ и некоторых других, в значительной мере связаны с исследованиями индивидуальных границ зерен.

Изложенное определяет содержание и специфику предлагаемой читателям книги. В ней накопившийся к настоящему времени материал по границам зерен систематизирован на основе термодинамического анализа и теории переходного состояния. Рассмотрение основано на экспериментальных результатах, полученных при исследовании би-кристаллов в лаборатории металловедения чистых металлов и группе поверхностей раздела в металлах Института физики твердого тела АН СССР и на кафедре физической химии Московского института стали и сплавов. Авторы выражают глубокую благодарность всем товарищам по работе, без творческих усилий которых создание этой книги было бы невозможно.

## Глава I. АТОМНАЯ СТРУКТУРА БОЛЬШЕУГЛОВЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

### 1. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРУКТУРЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Из всех областей физики границ зерен теоретическое и экспериментальное исследование структуры границ развивались наиболее интенсивно. За относительно короткое время созданы формальная геометрическая теория структуры границ, ее дефектов, перестроек структуры, отвечающих различным процессам в границах и с их участием. Не удивительно, что именно этому разделу теории границ посвящено и наибольшее количество монографий и сборников. В настоящей книге введение данного раздела преследует две цели — кратко ознакомить читателя с современными представлениями о структуре границ зерен и дать краткий обзор работ в этой области, выполненных в последнее время. За более подробными справками мы отсылаем читателя к монографии А.Н.Орлова, В.Н.Перевезенцева и В.В.Рыбина [1], В.М.Косевича, В.М.Иевлева, Л.С.Палатника и А.И.Федоренко [2] и книге [3].

В истории развития представлений о структуре большеугловых границ зерен в кристаллах четко просматриваются два периода. Первый характерен представлением о большеугловой границе зерен как бесструктурной аморфной области. Этот взгляд на структуру большеугловой границы держался более полувека — от теории аморфного цемента (Розенгайн, Билби, Осмонд и др.), переохлажденной жидкости (Ке), до вакансионной модели Джиффкинса и слившихся ядер дислокаций в модели Ли. Сюда же следует отнести и островковые модели Мотта и Смолуховского. Несомненное достоинство этих теорий — физическая простота и возможность простых физико-химических оценок свойств границ — энергии, адсорбции, концентрации вакансий и т.д.

Так, в модели границы — переохлажденной жидкости энергия границы определяется как скрытая теплота плавления при соответствующей температуре плюс две энергии раздела твердое тело — жидкость. Для слоя в три атомных диаметра эта энергия оказывается равной  $0,5 \text{ Дж/м}^2$ , что представляется разумным. Возможность существования жидкой прослойки в твердом теле вытекает из уравнения Клаузиуса — Клапейрона:

$$d \cdot T/dp = T \Delta V/L, \quad (1)$$

где  $\Delta V$  — изменение объема при плавлении;  $L$  — скрытая теплота плавления.

Из выражения (1) следует, что для нормальных веществ (объем которых при плавлении увеличивается) сохранить жидкость ниже температуры плавления можно, приложив к ней "отрицательное" давление — всесторонние растягивающие напряжения. Это согласуется с представлениями о наличии в поверхностных слоях растягивающих напряжений и о "рыхлости" границы зерен.

По Мотту структура большеугловой границы это островки хорошего сопряжения решеток зерен, которые "плавают" в море резориентированного материала. Модель Мотта была создана для описания миграции границ зерен и зернограничного проскальзывания. Кинетика этих процессов определяется плавлением островков хорошего сопряжения на стороне границы, прилегающей к зерну с большей энергией, и кристаллизацией их на противоположной стороне. Такая детализация позволяет сразу найти энергию и энтропию процесса — это соответственно энергия и энтропия плавления, а единственный параметр — размер островков. Модель Мотта дает широкий простор для уточнений. Так, Джиффкинс представлял разупорядоченную область как концентрированный раствор вакансий в кристалле. В этом случае энергия границы должна быть связана с избыточными вакансиями и с упругими деформациями, сопровождающими островки хорошего сопряжения. Оценки дают для размера островков — 5–10 атомов.

По Смолуховскому малоугловые чисто дислокационные границы плавно пере-



ходит в границы большеугольные путем объединения дислокаций и образования островков плохого сопряжения, число которых растет с углом разориентировки, пока (с угла разориентировки  $\sim 35^\circ$ ) вся граница не будет представлять область плохого сопряжения. Количественно идеи Смолуховского развил Ли, распространив дислокационную модель границы на большие углы. Ли показал, что, начиная с некоторого угла разориентировки, ядра дислокаций перекрываются и образуют аморфную границу, свойства которой не меняются в широком интервале углов разориентировки. Критический угол разориентировки зерен, выше которого граница чисто аморфная  $\sim 37^\circ$ , что практически совпадает со значением, предложенным Смолуховским ( $\sim 35^\circ$ ) и полученным из диффузионных измерений. Таким образом, "аморфные" теории рассматривали большеугольную границу как постоянный по свойствам объект. Зависимость характеристик границ от разориентации зерен если и разрешалась, то не дальше предсказания некоторого угла полной аморфизации; ориентационная зависимость для этих теорий лишена особых точек.

В 1929 г. появилась работа Харгривса и Хилла, предполагавшая наличие у границ зерен структуры, обусловленной ориентацией образующих границу зерен, которая существенно опередила свое время. Однако, в общем, она скорее носит характер общеполитических предсказаний, чем количественной физической теории. Авторы "аморфных" теорий не могли даже представить, до какой степени решетка и ориентация зерен определяют свойства границы.

В основе всех современных представлений о структуре границ лежит так называемая модель решеток совпадающих узлов (PCY), которая восходит к классической работе Кронберга и Уилсона (1949 г.). В этой работе впервые было указано на то, что при определенных (особых или специальных) параметрах разориентировки одного кристалла относительно другого часть узлов кристаллической решетки одного из них может совпадать с положениями узлов кристаллической решетки другого. При этом принимается, что граница, проведенная между такими кристаллами, по плоскости, содержащей совпадающие узлы, будет областью упорядоченной структуры, период которой отличается от периода решетки составляющих границу кристаллов. Такая граница должна обладать особыми, как мутант, свойствами, резко отличающимися ее от границ, не отвечающих специальной ориентации. В дальнейшем все современные способы описания структуры границ раздела были выстроены на основе этой, сравнительно простой концепции.

Эксперименты, ныне уже весьма разнообразные и многочисленные, проведенные на одиночных, строго заданных кристаллографически границах, в достаточно широком интервале параметров разориентировки зерен прекрасно подтверждают это основное положение чисто геометрической концепции Кронберга и Уилсона. С этой работы начинается второй период в истории наших представлений о структуре внутренних границ раздела в кристаллах. Успехи теории Кронберга и Уилсона вызвали бурное развитие геометрических моделей как структуры границ, так и способов описания их перестроек и процессов с их участием. Поэтому естественно в этой, настоящей по времени, период назвать геометрически.

Все современные модели структуры границ базируются на представлении о том, что граница зерен или межфазная граница представляет собой не аморфную прослойку вещества между двумя кристаллами, а "кристаллическое" образование. Что следует под этим понимать? Прежде всего то, что граница обладает упорядоченной, периодической структурой, которая полностью определяется кристаллографическими параметрами образующих ее кристаллов, но периодичность ее и плотность упаковки атомов на границе отличаются от соответствующих характеристик кристаллов, лежащих по обе стороны от границы.

Геометрическая теория структуры внутренней границы раздела представляет структуру границы с помощью чередования участков "хорошего" и "плохого" согласования решеток кристаллов, составляющих границу. Области "хорошего"

согласования представляют собой участки, где на границе достигается частичное соответствие решеток между собой.

Участки "плохого" соответствия представляют собой линейные дефекты, имеющие характер дислокаций или уступов. Участки хорошего и плохого соответствия на границе описываются с помощью решетки совпадающих узлов (PCY) и полной решетки наложений (ПРН) и решетки зернограницных сдвигов (РЗС). Остановимся более подробно на этих моделях структуры.

## 2. РЕШЕТКА СОВПАДАЮЩИХ УЗЛОВ (PCY)

Пусть бикристалл, содержащий границу зерен, образован двумя кристаллическими решетками  $L_1$  и  $L_2$ , развернутыми одна относительно другой на угол  $\varphi$ , а плоскость границы в бикристалле определяется нормалью  $n$ . Тогда при определенных значениях угла разворота  $\varphi$ , как уже отмечалось выше, часть узлов решеток  $L_1$  и  $L_2$  будет совпадать. Такие углы  $\varphi$  и соответствующие границы зерен называют специальными. Объемную долю совпадающих узлов в одной из решеток  $L_1$  и  $L_2$  принято обозначать  $\Sigma^{-1}$ . Значение  $\Sigma$ , очевидно, равно отношению объема элементарной ячейки PCY к атомному объему. Чем меньше  $\Sigma$ , тем короче период повторяемости в плоскости границы и, следовательно, выше ее упорядоченность. Разориентировки, отвечающие низким  $\Sigma$ , называют специальными потому, что свойства соответствующих границ сильно отличаются от свойств так называемых границ общего типа, с углами разориентировки, далекими от специальных. Специальные границы обладают более низким поверхностным натяжением, низкими активационными параметрами (энергия активации, энтропия активации и активационный объем) миграции [4, 5] и высокими активационными параметрами пограничной диффузии [6, 7].

С геометрической точки зрения специальными можно считать границы с как угодно большими (но определенными значениями  $\Sigma$ ). Однако физически специальными можно считать лишь границы, свойства которых реально отличаются от границ общего типа. Очевидно, что при достаточно больших  $\Sigma$  периодичность границы будет уже очень слабо влиять на ее свойства. О разумной величине верхней границы  $\Sigma$  нет единого мнения. По-видимому, она зависит от температуры проводимого эксперимента, характеристик исследуемого вещества и т.д.

Способ аналитического построения PCY был предложен Гриммером [9]. Перечень специальных углов разориентировки для кубических решеток при  $\Sigma \leq 50$  можно найти в оригинальной работе [10] и монографии [1].

С помощью представления о решетках совпадающих узлов можно классифицировать специальные границы. Симметричными называются специальные границы, проходящие по плоскостям симметрии PCY. Границы, содержащие кроме совпадающих несовпадающие узлы решеток  $L_1$  и  $L_2$ , называются несимметричными.

## 3. ПОЛНАЯ РЕШЕТКА НАЛОЖЕНИЙ (ПРН)

Если рассмотреть наложение двух взаимно проникающих решеток  $L_1$  и  $L_2$ , развернутых на специальный угол  $\varphi$ , то окажется, что узлы этих решеток (совпадающие и несовпадающие) образуют характерный узор. Одну из решеток можно сместить по отношению к решетке  $L_2$  таким образом, что этот характерный узор сохранится, но совпадающими станут другие узлы, а узлы, прежде совпадавшие, разделятся. Элементарные векторы трансляции, которые сохраняют узор неизменным, образуют так называемую полную решетку наложений (ПРН) (displacement shift complete lattice — DSC — в английской терминологии).

Период полной решетки наложений, очевидно, меньше, чем период решеток  $L_1$  и  $L_2$ , а также период PCY. Как PCY, так и решетки  $L_1$  и  $L_2$ , являются подре-

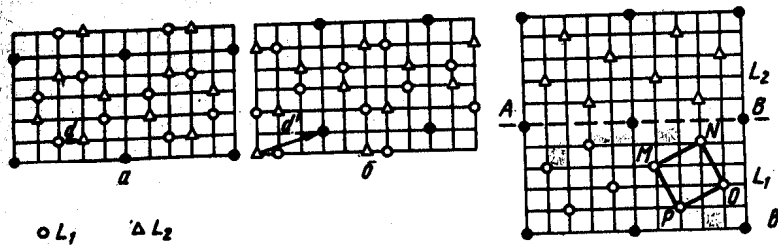


Рис. 1. Наложение простых кубических решеток  $L_1$  и  $L_2$  ( $\theta = 36,87^\circ$ ,  $(001)$ ,  $\Sigma = 5$ ) [1]. Черные точки — совпадающие узлы; сплошные линии — следы плоскостей ПРН;  $a$  — исходное положение решеток;  $b$  — после сдвига  $L_1$  на вектор  $\Delta r = d'$ ; РСУ сместилась на вектор  $d'$ ;  $e$  — граница  $AB$  между  $L_1$  и  $L_2$

шетками ПРН. Это следует из способа построения полной решетки наложений. Объем  $V_D$  элементарной ячейки ПРН связан с объемом  $V_1$  элементарной ячейки решетки  $L_1$  соотношением [10]:

$$V_1 = \Sigma V_D. \quad (2)$$

Объем элементарной ячейки РСУ связан с объемом  $V_1$  соотношением:

$$V_c = \Sigma V_1. \quad (3)$$

Следовательно, объемы элементарных ячеек РСУ и ПРН являются взаимно обратными. Более того, для кубических решеток решетки ПРН и РСУ являются обратными. Их структурные матрицы  $S_D$  и  $S_c$  удовлетворяют соотношению:

$$S_c^T S_D = I, \quad (4)$$

где  $I$  — единичная матрица [10].

На рис. 1 [1] изображено наложение простых кубических решеток  $L_1$  и  $L_2$ , повернутых на один из специальных углов  $\varphi$ , а также РСУ и ПРН для этого случая.

#### 4. РЕШЕТКА ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ СДВИГОВ (РЗС)

При построении решетки ПРН не учитывается положение плоскости границы в бикристалле. Решетка ПРН определяется лишь параметрами разориентации частей бикристалла. Между тем, для анализа перестроек зернограничных дефектов: зернограничных сдвигов в плоскости границы и миграции границы по нормали — полной решетки наложений недостаточно. Для этого была создана так называемая решетка зернограничных сдвигов (РЗС) [11, 12]. Векторы этой вспомогательной решетки определяются положением плоскости границы, они являются проекциями векторов сдвигов в решетках  $L_1$  и  $L_2$ , или векторов ПРН на плоскости, параллельные плоскости границы. Если плоскость границы совпадает с плотноупакованной плоскостью РСУ, то решетка РЗС совпадает с решеткой ПРН. Во всех остальных случаях период решетки РЗС меньше, чем период решетки ПРН, и решетка ПРН является подрешеткой РЗС.

Вспомогательные решетки ПРН и РЗС позволяют анализировать дефектную структуру границы. Так, в частности, векторы Бюргерса различных зернограничных дислокаций выражаются через элементарные векторы решеток ПРН и РЗС.

Период решеток ПРН и РЗС намного меньше периода кристаллических решеток  $L_1$  и  $L_2$ . Возникает вопрос, имеет ли физический смысл применение столь

“мелких” решеток? В работе [8] предлагается разумный физический критерий применения таких моделей. Предполагается, что решетки ПРН и РЗС имеют физический смысл, т.е. энергетический рельеф на границе действительно имеет периодичность ПРН и РЗС лишь в том случае, если амплитуда тепловых колебаний атомов не превышает периода этих вспомогательных решеток. В противном случае использование вспомогательных решеток не имеет физического смысла. Очевидно, что период решетки ПРН тем меньше, чем больше  $\Sigma$ , а период решетки РЗС — еще и кроме того — чем больше угол  $\theta$  отклонения плоскости границы от плотноупакованной плоскости РСУ. Таким образом, чем ниже температура эксперимента (т.е. чем ниже гомологическая температура  $T/T_{пл}$  для данного материала, где  $T_{пл}$  — температура плавления), тем выше допустимые значения  $\Sigma$  и  $\theta$  [14]. Эта точка зрения подтверждается и экспериментально [13]. При понижении температуры специальные свойства проявляются у все большего числа границ.

#### 5. НУЛЬ-РЕШЕТКА

Как уже отмечалось, большинство границ состоит из чередующихся участков хорошего соответствия, которое описывается в рамках модели РСУ, между которыми находятся участки плохого соответствия дислокации или уступы. Геометрию дислокационных сеток или рядов для данной малоугловой или большеугловой границы можно определить с помощью метода так называемых нуль-решеток, разработанного Боллманом. Нуль-решетка образуется совокупностью точек, через которые можно провести ось поворота  $\varphi$ , переводящего решетку  $L_1$  в решетку  $L_2$ . Нуль-решетка состоит из всех так называемых эквивалентных позиций в кристалле, которые переводятся одна в другую при повороте  $\varphi$ . Эти “эквивалентные позиции” не обязательно совпадают с узлами решетки. Таким образом, решетка совпадающих узлов — частный случай нуль-решетки.

Нуль-решетка существует при любых значениях  $\varphi$ . Однако при специальных углах разворота в некоторых из узлов нуль-решетки лежат одновременно узлы  $L_1$  и  $L_2$  решетки — совпадающие узлы. Если рассмотреть малоугловую границу, то расположение нуль-узлов в плоскости малоугловой границы определяет геометрию сетки дислокаций, из которых состоит такая граница. Так, для границы наклона узлы нуль-решетки вырождаются в линии, параллельные оси поворота.

Границы с углом разориентировки, близким к специальному, состоят из участков хорошего соответствия, структура которых аналогична структуре специальной границы, разделенных сеткой дислокаций. Геометрия этой сетки дислокаций определяется вторичной нуль-решеткой [1]. При этом роль угла  $\varphi$  при построении вторичной нуль-решетки играет угол  $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_j$ . Здесь  $\varphi_j$  — специальный угол разориентировки.

Зернограничные линейные дефекты, о которых уже не раз упоминалось, могут иметь различный характер. Как правило, дефекты дислокационного типа, вектор Бюргерса которых меньше вектора Бюргерса решеточных дислокаций, связаны с зернограничным уступом. Однако могут существовать как чистые уступы, поля напряжений возле которых пренебрежимо малы, так и дефекты чисто дислокационного типа, не связанные с уступами. Как правило, линейные дефекты, представляющие собой элементы равновесной структуры границы, расположены так, чтобы связанная с ними упругая энергия и, в конечном счете, поверхностное натяжение всей границы были минимальны. Однако на границах могут содержаться и элементы неравновесной структуры: индивидуальные зернограничные дислокации, зернограничные дислокации, возникшие в результате поглощения и дислокации решеточных дислокаций и т.д.

## ОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ РЕШЕТОК РСУ – ПРН МЕЖЗЕРЕННЫХ И МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ

Бонне и Дюран разработали обобщенную модель РСУ – ПРН, в рамках которой можно описывать границы между кристаллами с различным параметром решетки и различной кристаллографической структурой. Покажем коротко, как строятся вспомогательные решетки для обобщенного случая межфазных и межзеренных границ [14, 15].

Выделим в решетках  $L_1$  и  $L_2$  двух фаз ячейки  $M_1$  и  $M_2$  идентичные по форме и размеру (рис. 2, а, б). Эти ячейки определяют подрешетки соответствующих кристаллических решеток  $L_1$  и  $L_2$ . Как и в случае границ зерен, на практике наиболее важны ячейки  $M_1$  и  $M_2$  наименьшего размера.

Базисные векторы  $\chi^{M_1}$  и  $\chi^{M_2}$ , определяющие ячейки  $M_1$  и  $M_2$ , связаны между собой преобразованием  $A$ :

$$\chi^{M_2} = A \chi^{M_1} \quad (5)$$

Определим новую решетку  $L_2'$ , изображенную на рис. 2, в, которая получается из решетки  $L_2$  в результате преобразования

$$\chi^{2'} = A^{-1} \chi^2 \quad (6)$$

Для решеток  $L_2$  и  $L_1$  можно построить решетку ПРН, названную Бонне и Дюраном решеткой ПРН-1. Она показана на рис. 2, в. Аналогичным образом можно определить другую новую решетку  $L_1'$ , показанную на рис. 2, г. Эта решетка получается из решетки  $L_1$  с помощью преобразования:

$$\chi^{1'} = A \chi^1 \quad (7)$$

Решетки  $L_1$  и  $L_1'$  определяют новую ПРН-решетку – ПРН-2. Из соотношения (5) – (7) видно, что решетка ПРН-2 получается из решетки ПРН-1 с помощью преобразования  $A$ . Поскольку эти решетки различаются очень слабо, то матрица преобразования  $A$  очень близка к единичной. Объединяя теперь решетки  $L_1$  и  $L_2'$ , получим межфазную границу. Структура такой границы изображена на рис. 3. В результате релаксации, связанной с тем, что ячейки  $M_1$  и  $M_2$  не точно совпадают одна с другой, граница будет состоять из участков хорошего соответствия и участков, которые представляют собой дислокации несоответствия. Конфигурация сети дислокаций несоответствия определяется нуль-решеткой, построенной на нерелаксированных решетках ПРН-1 и ПРН-2. Как хорошо видно из рис. 3, получившуюся границу можно рассматривать как некогерентную границу между решетками ПРН-1 и ПРН-2.

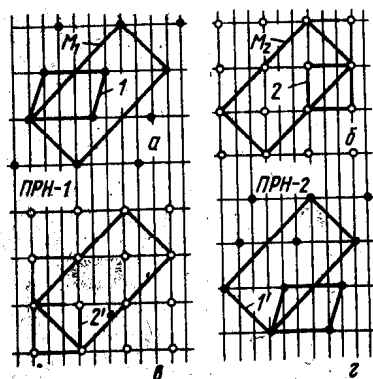


Рис. 2. Выбор  $M_1$  и  $M_2$  для построения межфазных границ раздела между решетками 1 и 2. Показаны также решетки 1', 2' и ПРН-1, ПРН-2 [19]

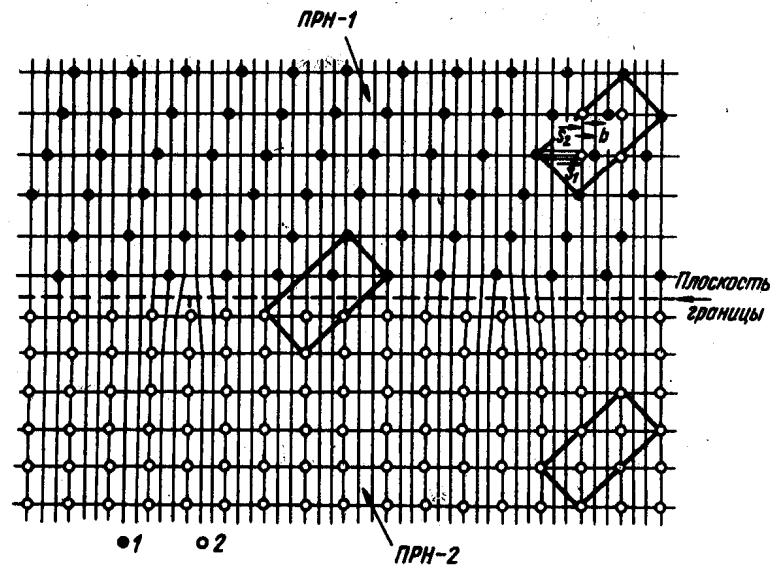


Рис. 3. Межфазная граница, образованная решетками 1 и 2 (фазы 1 и 2), изображенными на рис. 2. Расстояние между ЗГД определяется О-решеткой, образованной решетками ПРН-1 и ПРН-2. В верхней части рисунка изображены векторы ступеней  $s_1$ ,  $s_2$  и вектор Бюргерса ЗГД-ий

В рамках такой обобщенной модели видно, что граница между кристаллами с различной структурой, даже при самых "специальных" ретроориентациях, непременно содержит дислокации несоответствия, которые можно построить с помощью метода Боллмана. Хотя между решетками  $L_1$  и  $L_2$  нет полного соответствия, можно построить среднюю, упруго деформированную решетку  $M$ , которую можно назвать "эффективной" решеткой совпадающих узлов. Тогда для обобщенного случая тоже можно определить значение  $\Sigma$ , как и для границ зерен. Однако теперь это значение для кристаллов  $L_1$  и  $L_2$  будет различным. Так, для решеток  $L_1$  и  $L_2$ , изображенных на рис. 2, эти значения составляют, соответственно,  $\Sigma_1 = 3$  и  $\Sigma_2 = 4$ . В работе [15] приводятся рассчитанные значения  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_2$ , а также структурные матрицы для решеток ПРН-1 и ПРН-2 для кубической ( $Ni_3Al$ ) и орторомбической решеток ( $Ni, Nb$ ).

Предложенная Бонне и Дюраном обобщенная модель РСУ-ПРН уже позволила в ряде практически важных случаев проанализировать структуру межфазных и межзеренных границ.

Одним из существенных успехов обобщенной модели следует считать описание границ между г.д.к. и о.д.к. решетками, в частности, в таких практически важных случаях, как межфазные границы в латунях и сталях. В этих системах очень часто наблюдают межфазные границы, при ориентационном соотношении фаз, когда плоскости (111) г.д.к. решетки лежат параллельно-плоскостям (110) о.д.к. решетки. При этом плоскость границы тоже близка к ориентациям этих плоскостей. Ориентационное соотношение между решетками обычно описывается ретроориентацией Нисляма – Вассермана  $[110]_{г.д.к.} \parallel [011]_{о.д.к.}$  и Курдюмова – Закса  $[011]_{г.д.к.} \parallel [111]_{о.д.к.}$ . Результаты анализа этих ориентационных

отношений для латуни и стали (векторы Бюргерса дислокаций в ПРН-решетке, базисные векторы РСУ-решеток) рассмотрены в работах [16–18].

Модель Бонне и Дюрана применяли также для описания межфазной границы г.д.к. — г.п.у. в кобальте [19, 20], границы между титаном (г.п.у.) и гидридом титана с г.д.к. решеткой [19]. Кроме того, она позволяет описать структуру границ в некубических материалах. Отдельные попытки описания таких границ, например, в гексагональных металлах, делались и раньше. Такие границы принято называть границами близкого сопряжения. Но если раньше рассматривались лишь границы с  $\Sigma_1 \cong \Sigma_2$ , то новая модель позволяет, в принципе, описать и другие границы с  $\Sigma_1 \neq \Sigma_2$ .

## 7. МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ, ПОЛИЗДРОВ, ДИСКЛИНАЦИЙ И СОПРЯГАЮЩИХСЯ ПЛОСКОСТЕЙ

Способы описания структуры границ, о которых сообщалось выше, основаны на геометрическом подходе. Исходными параметрами таких моделей являются структура составляющих границу кристаллов и параметры разворота этих кристаллов по отношению к границе. Геометрические модели, хорошо описывая наблюдаемую дефектную структуру границ, только объясняют ее. Эти модели не содержат сами по себе энергетического критерия отбора, который позволил бы на их основе точно предсказать дефектную структуру границ раздела. Исследовать реальную, релаксированную структуру границ позволяют машинные "эксперименты", в ходе которых моделируется структура границы на основе какого-либо энергетического критерия.

Эти работы, а также исследования структуры границ с помощью полевой ионной микроскопии и электронной микроскопии позволили создать другой "язык" для описания структуры границ.

Одним из способов описания структуры внутренних границ раздела без привлечения вспомогательных решеток является модель структурных единиц. Эта модель удобна для описания любых границ: как специальных, так и границ общего типа. На специальной границе структурной единицей можно назвать элемент из нескольких атомов, периодически повторяющийся на границе. Таким элементом может быть, например, группа атомов, расположенная между двумя соседними совпадающими узлами [21]. Структуру границ, с углом разориентировки, лежащим между углами разориентировки для двух специальных границ, можно представить в виде набора или "раствора" структурных единиц двух типов, из которых построены ближайшие специальные границы. Эта идея была реализована в ряде моделей [22, 24]; из них работа А.П.Ройтбурда [24] представляется наиболее совершенной. Рассматривается граница с разориентировкой ( $\varphi$ ), промежуточной между двумя специальными разориентировками  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ ; структура ее представляет собой чередование участков (фасеток) соседних специальных границ. Энергия такой границы определяется поверхностной энергией  $\epsilon(\varphi)$  микроскопически однородной границы, упругой энергией ( $E_{упр}$ ) микроискажений, возникающих вблизи границы из-за неоднородности и, наконец, что весьма существенно, энергией, связанной с областями перехода между фасетками ( $\alpha(\nabla\varphi)^2$ ):

$$E(\varphi) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L [\epsilon(\varphi(x)) + \alpha(\nabla\varphi)^2] dx + E_{упр}(\varphi(x)); \quad (8)$$

здесь  $x$  — координата вдоль границы протяженностью  $2L$ .

Если зависимость  $\epsilon(\varphi)$  описывается кривой с максимумом (а то, что это действительно так, подтверждается экспериментами по измерению ориентационной зависимости поверхностного натяжения границ наклона [1]), выражение (8) полностью аналогично выражению для свободной энергии расплающегося сплава.

Таким образом, граница с некоторой промежуточной (между специальными) разориентировкой может распадаться на низкоэнергетические фасетки, подобно тому, как однородный сплав — на слои с концентрациями, отвечающими минимуму свободной энергии. Периодичность чередования фасеток минимизирует энергию границы. В тех случаях, когда операция минимизации функции  $\delta E/\delta H$  возможна (т.е. вдали от специальных ориентаций, поскольку вблизи них размер фасетки соседней специальной ориентации стремится к нулю), она дает равновесный период и равновесную энергию  $E_0$  распавшейся границы как результат конкуренции между энергией искажений вблизи границы, которая тем меньше, чем меньше период  $H_0$ , и энергией переходной области, обратно пропорциональной значению этого периода. Энергия границы как функция разориентировки  $\omega = (\varphi - \varphi_1)/(\varphi_2 - \varphi_1)$  описывается выражением

$$E_0(\omega) = \epsilon_1 + (\epsilon_2 - \epsilon_1)\omega + \Delta E_0(\omega) = \epsilon_1(\epsilon_2 - \epsilon_1)\omega + \frac{\sigma f_0 (\Delta\varphi)^2}{4\pi(1-\nu)} \left( \frac{2f(\omega)}{\pi^2} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

где  $\Delta E_0(\omega)$  — превышение энергии над аддитивной суммой энергии фасеток специальных границ;  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — энергии однородной границы в специальных ориентациях  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  соответственно;  $f(\omega) = -2 \int_0^{\pi\omega} (\pi\omega - \psi) \ln(2 \sin \psi) d\psi$ .  $E_0(\omega)$  достигает максимума вблизи середины интервала между специальными разориентировками, в равновесный период, наоборот, минимален при  $\omega = 1/2$ .

Экспериментальные данные по энергии границ в меди и алюминии [22] удовлетворительно описываются выражением (9) при  $f_0$  от нескольких до десяти периодов решетки.

Принципиальным отличием описанной модели от дисклинационной [22] является учет энергии переходных между фасетками областей. Пренебрежение этим фактором приводит к тому, что период между фасетками  $H_0$  становится равным своему минимальному значению. Учет энергии переходных зон между фасетками, аналогично учету энергии взаимодействия ступенек в теории формы кристаллов, позволяет прийти к качественному новому эффекту — сжатию зернограничных дислокаций и переходу их в фасетки. Таким образом, в работе [24] предсказывается периодическая полосчатость структуры границы с периодом, падающим по мере удаления от специальной ориентировки и составляющим от сотен до десятков межатомных расстояний.

По-видимому, значительный интерес представляет развитие этих представлений в область отличных от нуля температур. Как отмечено в работе [24], учет энтропийных факторов может приводить к фазовому переходу однородная граница — фасеточная граница.

Рассмотренная работа принадлежит к тому относительно еще малочисленному разделу работ, который закладывает третий период в структурных моделях границ, период микроскопически обоснованных и энергетически отобранных моделей.

Развитие представлений о структуре жидкостей и аморфных твердых тел позволило создать еще одну модель для описания структуры межфазных и межзеренных границ раздела — модель полиэдров [5, 23]. В рамках этой модели предполагается, что граница построена из многогранников, так называемых полиэдров Бернала, с помощью которых обычно описывается структура жидкостей. С помощью полиэдров определенного типа — их всего восемь — в вершинах которых расположены сферы одинакового радиуса, можно заполнить пространство при любом случайном расположении таких сфер. Все грани таких полиэдров представляют собой равносторонние треугольники, ребро которых равно удвоенному радиусу сферы. Такие полиэдры плотно заполняют пространство и с их помощью можно описать структуру границы, рассматривая эти полиэдры как структурные элементы такой границы. Наиболее простыми среди восьми типов полиэдров

...тетраэдр, октаэдр, пентагональная бипирамида — десятигранник. Известно, что кристалл с гранецентрированной кубической структурой можно представить в виде плотной упаковки тетраэдров и октаэдров. Специальные границы состоят из правильно чередующихся многогранников одного — двух типов. Чем меньше  $\Sigma$ , тем проще структура границы, составленная из многогранников. Так, вдоль границы наклона с  $\Sigma = 5$  (100) в г.ц.к. чередуются четырнадцатигранники и десятигранники.

Модель полиэдров наиболее удобна для описания результатов моделирования структуры границ с помощью ЭВМ. Чередование многогранников в структуре можно описывать как своего рода двумерный раствор. Избыточный свободный объем в центре каждого многогранника представляет собой удобное место для адсорбции межузельных атомов. Таким образом, вследствие своей универсальности модель полиэдров является весьма перспективной для описания структуры границ и некоторых их свойств.

## Глава II. ТЕРМОДИНАМИКА ГРАНИЦ ЗЕРЕН

### 1. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ТЕРМОДИНАМИКЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Термодинамический метод — один из наиболее общих методов исследования, он свободен от модельных допущений о внутреннем устройстве изучаемого объекта или его поведения.

Термодинамика поверхностных явлений — классический раздел термодинамики с прекрасно развитыми методологией, терминологией и многочисленными блестящими приложениями к самым разным системам и процессам. Сходство межфазных и межзеренных границ несомненно. Во всяком случае оно достаточно для того, чтобы использовать при обсуждении свойств последних методы и понятия равновесной термодинамики межфазных границ. Однако непосредственное применение этих представлений к границам зерен наталкивается на ряд трудностей, вызванных вполне реальными отличиями границ зерен от межфазных границ раздела.

Излагаемый ниже раздел построен путем последовательного применения термодинамических методов исследования равновесных поверхностей (в первую очередь метода Гиббса) к границам зерен в кристаллах; о возможности этого свидетельствует анализ границ зерен как объекта равновесной термодинамики.

### 2. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТИ

Основная термодинамическая характеристика поверхности — поверхностное натяжение  $\sigma$ . Элементарная работа  $\delta W$  обратимого увеличения площади поверхности  $A$  на  $\delta A$

$$\delta W = \sigma \delta A. \quad (10)$$

Если этот процесс происходит при постоянных температуре  $T$ , объеме системы  $V$  и неизменных химических потенциалах всех компонентов  $\mu_i$  ( $i = 1, 2 \dots k$ , где  $k$  — число компонентов), то

$$\delta W = d\Omega_{T, V, \mu_i}, \quad (11)$$

где  $\Omega = F - \sum_{i=1}^k \mu_i N_i$  так называемый большой термодинамический потенциал Гиббса (здесь  $N_i$  — число атомов  $i$ -того компонента;  $F$  — свободная энергия).

Из формул (10) и (11) следует, что в системе с поверхностью:

$$d\Omega = -pdV - SdT - \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i + \sigma dA, \quad (12)$$

где  $p$  — давление;  $S$  — энтропия системы, откуда:

$$\Omega = -pV + \sigma A. \quad (13)$$

В соответствии с теоремой о малых изменениях термодинамических потенциалов

$$\begin{aligned} \sigma &= \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{V, S, N} = \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{p, S, N} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V, T, N} = \\ &= \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, V} = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{V, T, \mu_i} \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь  $N$  — число частиц в системе;  $U$  — внутренняя энергия системы;  $H$  — энтальпия;  $F$  — свободная энергия;  $G$  — термодинамический потенциал.

Соответственно:

$$U = TS - pV + \mu N + \sigma A; \quad dU = TdS - pdV + \mu dN + \sigma dA; \quad (15)$$

$$H = TS + \mu N + \sigma A; \quad dH = TdS + Vdp + \mu dN + \sigma dA; \quad (16)$$

$$F = -pV + \mu N + \sigma A; \quad dF = -SdT - pdV + \mu dN + \sigma dA; \quad (17)$$

$$G = \mu N + \sigma A; \quad dG = -SdT + Vdp + \mu dN + \sigma dA; \quad (18)$$

$$\Omega = -pV + \sigma A; \quad d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu + \sigma dA. \quad (19)$$

Для систем без учета поверхности термодинамический потенциал  $G = \mu N$ . В системах с поверхностью термодинамический потенциал уже не равен произведению химического потенциала на число частиц.

Введем потенциал, обладающий этим удобным свойством:

$$\Phi = G - \sigma A; \quad d\Phi = -SdT + Vdp + \mu dN - A d\sigma; \quad (20)$$

поскольку

$$G = \mu N + \sigma A, \quad (21)$$

то

$$\Phi = \mu N.$$

(22)

Таким образом, химический потенциал однокомпонентной системы с поверхностью есть потенциал  $\Phi$ , отнесенный к одной частице.

Как видно из формулы (12), равновесие, т.е. минимум термодинамического потенциала системы с поверхностью при постоянных объеме, температуре и химических потенциалах компонентов, соответствует экстремуму площади поверхности  $A$ : минимуму при  $\sigma > 0$  и максимуму при  $\sigma < 0$ . Обычно значение  $A$  не ограничено сверху — поверхность, изгибаясь, может увеличивать свою площадь до тех пор, пока система не станет гомогенной. Следовательно, если на изменение формы не наложены ограничения, равновесное поверхностное натяжение  $\sigma$  не может быть отрицательным<sup>1</sup>, и равновесию системы отвечает минимально возможное значение  $A$ . Конкретный же вид задачи о минимуме площади поверхности определяется граничными условиями.

### 3. ГИББСОВА ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Метод термодинамического описания поверхностей раздела в равновесных системах был предложен Гиббсом в 1876—1878 гг. Свойства поверхностного слоя в методе Гиббса выводятся из сравнения системы, содержащей поверхность раздела, с идеальной системой, состоящей только лишь из объемных фаз. В отличие от догиббсовского представления о поверхностях, метод Гиббса позволяет описать не только механическое поведение поверхностей как "растянутых пленок", но и их термодинамические свойства. Поверхность, согласно Гиббсу, — переходный слой между двумя однородными областями  $\alpha$  и  $\beta$ , толщина которого намного меньше других размеров системы ("Неоднородная пленка, которая разделяет однородные или почти однородные массы") (Гиббс). Если  $M$  — некоторый экстенсивный параметр системы, то его поверхностная часть (поверхностный избыток)  $M^S$  определится как разность (избыток) между полным значением  $M$  и его объемной частью (иногда метод Гиббса называют методом избытков):

$$M^S = M - (M^\alpha + M^\beta), \quad (23)$$

где  $M^\alpha, M^\beta$  — составляющие  $M$ , относящиеся соответственно к объемам  $\alpha$  и  $\beta$ .

Пусть  $m^\alpha$  и  $m^\beta$  — объемные плотности  $M$  в областях  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно. Тогда

$$M^S = M - (m^\alpha V^\alpha + m^\beta V^\beta). \quad (24)$$

<sup>1</sup> Если распространить понятие поверхностного натяжения на неравновесные переходные слои, то в этом случае поверхностное натяжение может быть и отрицательным.

0000

Однако такое определение неполно, поскольку для использования уравнений (23) и (24) необходимо задать способ выделения объемных и поверхностных частей. Таким образом, достаточно условиться о том, какую часть объема системы занимает каждая из областей, чтобы разделение всех прочих параметров на объемные и поверхностные составляющие было полностью определено. Различным образом определяя  $V^\alpha$  и  $V^\beta$  (разумеется, при условии  $V^\alpha + V^\beta + V^S = \text{const}$ ) мы будем получать различные, но эквивалентные методы термодинамического описания поверхности. Существенно, что хотя сами значения поверхностных избытков разных параметров определяются выбором способа разделения объема на поверхностную и объемную части, соотношения (дифференциальные связи) между избытками носят абсолютный характер. В этом суть метода поверхностных избытков.

Сам Гиббс использовал метод поверхностных избытков следующим образом: поверхностный избыток объема принимается равным нулю:

$$V^S = 0; \quad V^\alpha + V^\beta = V, \quad (25)$$

где  $V$  — полный объем системы.

Таким образом, реальный переходный слой заменяется геометрической (нулевой толщины) поверхностью — так называемой разделяющей поверхностью Гиббса. На рис. 4, а приведена схема изменения объемной плотности некоторого экстенсивного свойства  $m$  (координата  $x$  направлена по нормали к поверхности раздела). Вдали от поверхности раздела значения  $m$  совпадают с объемными плотностями свойств в фазах  $\alpha$  и  $\beta$ :  $m^\alpha$  и  $m^\beta$ , а в переходном слое — отличается от этих значений. Штриховой линией обозначена разделяющая поверхность Гиббса. Если бы свойства фаз сохранялись на уровне объемных значений, то  $m(x)$  менялась бы по сплошным параллельным линиям, и общее значение  $M$  определялось как

$$M = m^\alpha V^\alpha + m^\beta V^\beta. \quad (26)$$

Поскольку свойства системы в переходном слое отличаются от объемных, в (26) появится дополнительный член  $M^S = m^S A$  — поверхностный избыток данного свойства;  $m^S$  — поверхностное сгущение (избыток

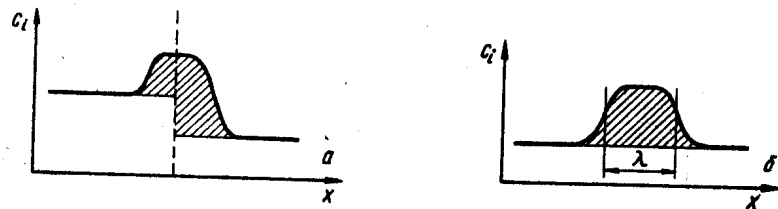


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая применение метода Гиббса к межфазным поверхностям раздела (а) и к границам зерен (б). Площадь заштрихованных участков соответствует значению поверхностного сгущения

на единицу площади поверхности раздела) этого свойства;  $A$  — площадь поверхности раздела:

$$M = m^\alpha V^\alpha + m^\beta V^\beta + m^s A. \quad (27)$$

Таким образом можно вводить избытки и сгущения различных термодинамических параметров. Сгущение количества вещества в равновесной системе носит специальное название — адсорбция ( $\Gamma$ ). Для  $i$ -того компонента, в соответствии с (27), получим:

$$N_i = n_i^\alpha V^\alpha + n_i^\beta V^\beta + \Gamma_i A, \quad (28)$$

где  $N_i$  — число атомов  $i$ -того компонента;  $n_i$  — атомные плотности.

Геометрически  $m^s$  равна площади заштрихованной фигуры на рис. 4. Но одного уравнения (23) (как видно из рис. 4) недостаточно для определения  $V^\alpha$  и  $V^\beta$ . Необходимо еще одно условие — нужно задать точное положение условной разделяющей поверхности. Введем параметр

$$\xi = V^\alpha/V. \quad (29)$$

Если  $\xi$  задано, уравнение (25) однозначно определяет  $V^\alpha$  и  $V^\beta$  и, следовательно, все поверхностные избытки. Поверхностный избыток  $M^s$  можно теперь представить как:

$$M^s = M - V m^\beta + \xi V (m^\beta - m^\alpha). \quad (30)$$

Для межфазных границ раздела  $m^\alpha \neq m^\beta$  и значения поверхностных избытков зависят от выбора положения условной разделяющей поверхности, т.е. от  $\xi$ . Неопределенность координаты  $\xi$  составляет толщину реального переходного слоя. Казалось бы, столь малая неопределенность не может существенно изменить значение физических параметров. Однако дело в том, что смещение разделяющей поверхности на толщину переходного слоя приводит к изменению поверхностных избытков того же порядка, что и сами поверхностные избытки. Поэтому неоднозначность поверхностных параметров является принципиальной.

Однако существует значение, поверхностный избыток которого не зависит от положения разделяющей поверхности. Это — большой потенциал  $\Omega$ . Действительно,  $\Omega = -p V^\alpha$ ,  $\Omega^\beta = -p V^\beta$ , откуда объемные плотности потенциала  $\Omega$  равны:

$$\omega^\alpha = \omega^\beta = -p. \quad (31)$$

В соответствии с уравнением (24) для поверхностного избытка  $\Omega$ , как любой экстенсивной функции, имеем:

$$\Omega^s = \Omega + p V, \quad (32)$$

т.е. поверхностный избыток  $\Omega^s$  не зависит от координаты  $\xi$ .

Сравнивая (32) и (13), получим:

$$\Omega^s = \sigma A, \quad (33)$$

т.е. в методе Гиббса поверхностное натяжение равно поверхностному сгущению потенциала  $\Omega$ .

Избытки и сгущения других термодинамических функций можно выразить через  $\sigma$  и  $\Gamma_i$ . Для этого заметим, что определение поверхностного избытка экстенсивного параметра (24) обладает свойством линейности, т.е.

$$(a_1 M_1 + a_2 M_2)^s = a_1 M_1^s + a_2 M_2^s, \quad (34)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — интенсивные параметры, одинаковые в обеих фазах.

Для свободной энергии Гельмгольца  $F$  получим

$$F^s = (\Omega + \sum \mu_i N_i)^s = \Omega^s + \sum \mu_i N_i^s. \quad (35)$$

Сгущение свободной поверхностной энергии Гельмгольца

$$F^s/A = f^s = \sigma + \sum \Gamma_i \mu_i. \quad (36)$$

Сгущение энергии Гиббса

$$\frac{G^s}{A} = \frac{\sum \mu_i N_i}{A} = \sum \Gamma_i \mu_i. \quad (37)$$

Сгущение энтропии

$$S^s = - \left( \frac{\partial \Omega^s}{\partial T} \right)_{V, \mu_i, A}; \quad \frac{S^s}{A} = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\mu_i}. \quad (38)$$

Сгущение внутренней энергии

$$\frac{U^s}{A} = \frac{F^s + T S^s}{A} = \sigma + \sum \Gamma_i \mu_i - T \frac{\partial \sigma}{\partial T}. \quad (39)$$

Заметим, что определение поверхностного натяжения  $\sigma$  через работу обратимого увеличения площади поверхности на  $\delta A$  — соотношение (10) — при фиксированных значениях соответствующих термодинамических параметров является наиболее общим (какие параметры фиксируются — зависит от анализируемой ситуации). Однако часто встречается определение  $\sigma$  как сгущение некоторого термодинамического потенциала, чаще всего — свободной энергии Гельмгольца:

$$\sigma = F^s/A. \quad (40)$$

При постоянных  $T, V, \mu_i$  это равенство выполняется, как мы видели, с точностью до членов  $\sum \Gamma_i \mu_i$ . Зафиксировав объем, число частиц каждого компонента и температуру, можно добиться точного выполнения уравнения (40), но при этом нежно помнить, что изменение площади поверхности раздела означает изменение концентрации в объеме.

Метод Гиббса наиболее известен и чаще всего используется, хотя, как мы уже подчеркивали, не является единственным. Рассмотрим два примера [25, 26].

Пусть дополнительным условием, накладываемым на систему, бу-



дет  $\Omega^S = 0$ . Тогда поверхностный избыток объема не равен нулю. Действительно, в соответствии с (34), поверхностный избыток  $\Omega$  равен:

$$\Omega^S = (-pV + \sigma A)^S = -pV^S + \sigma A, \quad (41)$$

откуда

$$V^S = \frac{\sigma}{p} A. \quad (42)$$

Вводя параметр

$$\eta = V^\alpha / (V - V^S), \quad (43)$$

получаем

$$M^S = M - m^\beta (V - V^S) + \eta (V - V^S) (m^\beta - m^\alpha). \quad (44)$$

Сравнивая выражения (30) и (44), находим связь между значениями, полученными методом Гиббса ( $M_\Gamma^S$ ) и данным методом:

$$M^S = M_\Gamma^S + \frac{\sigma}{p} A [m^\beta (1 - \eta) + \eta m^\alpha]. \quad (45)$$

Харт, изучая фазовые переходы в однокомпонентной системе, использовал метод, определяемый условием:  $N^S = 0$ . Соответственно, для  $k$ -компонентной системы  $\sum_{i=1}^k N_i^S = 0$ , и поверхностный избыток объема

$$V^S = V - \frac{\sum_{i=1}^k N_i}{\sum_{i=1}^k n_i}, \quad (46)$$

где  $n_i$  — атомная плотность  $i$ -того компонента, а связь поверхностных избытков по Харту ( $M_X^S$ ) и Гиббсу ( $M_\Gamma^S$ ) дается формулой:

$$M_X^S = M_\Gamma^S + m^V (V - \frac{\sum_{i=1}^k N_i}{\sum_{i=1}^k n_i}). \quad (47)$$

Еще раз напомним, что выбор того или иного метода определяется конкретными условиями задачи и соображениями удобства.

Вернемся к уравнению (12). Для поверхностных параметров

$$d\Omega^S = -p dV^S - S^S dT - \sum_{i=1}^k N_i^S d\mu_i + \sigma dA, \quad (48)$$

откуда (сравнивая (41) и (48)) находим:

$$A d\sigma = -s^S dT - \sum_{i=1}^k N_i^S d\mu_i + V^S dp. \quad (49)$$

Для удельных значений  $s^S = \frac{s^S}{A}$ ,  $\Gamma_i = \frac{N_i^S}{A}$ ,  $v^S = \frac{V^S}{A}$  уравнение (49) приобретает вид:

$$d\sigma = -s^S dT - \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i + v^S dp. \quad (50)$$

Это — известное уравнение адсорбции Гиббса, которое связывает изменение поверхностного натяжения с изменением температуры и давления в системе и химических потенциалов объемных фаз. Оно справедливо для любой поверхности, если она находится в равновесии с разделяемыми ею объемами. Если эта поверхность — граница раздела фаз, то, в соответствии с правилом фаз Гиббса, число степеней свободы  $C$

$$C = k + 2 - f, \quad (51)$$

где  $k$  — число компонентов;  $f$  — число находящихся в равновесии фаз; 2 — число внешних интенсивных переменных — давление и температура системы — равно числу компонентов  $k$ . Число же дифференциалов в правой части (50) равно  $k + 2$ , следовательно, они не могут быть все независимыми. Чтобы поверхностные сгущения можно было представить в виде частных производных поверхностного натяжения по одной из переменных, необходимы две дополнительные связи<sup>1</sup>. Одной из них может быть выбор метода расчета поверхностных сгущений. Так, в методе Гиббса (в узком смысле)  $v^S = 0$ , и число дифференциалов в правой части дифференциала (50) уменьшается до  $k + 1$ . Теперь уравнение (50) приобретает вид

$$d\sigma = -s^S dT - \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i. \quad (52)$$

а при

$$T = \text{const } d\sigma = - \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i. \quad (53)$$

Это наиболее распространенная форма адсорбционного уравнения Гиббса.

Как уже отмечалось, дифференциальные связи между поверхностными сгущениями нечувствительны к выбору положения разделяющей поверхности, хотя сами поверхностные сгущения от этого, разумеется, зависят. Покажем это на примере уравнения (53). Выберем две разделяющие поверхности  $A$  и  $A'$ , адсорбция на которых равна  $\Gamma_i$  и  $\Gamma'_i$ , соответственно. Очевидно, что

$$\Gamma_i = \Gamma'_i - (C_i^\alpha - C_i^\beta) \Delta, \quad (54)$$

где  $C_i^\alpha$ ,  $C_i^\beta$  — объемные концентрации  $i$ -того компонента в фазах, а  $\Delta$  —

<sup>1</sup> Фиксация давления и температуры не дает эффекта, поскольку параллельно с уменьшением числа дифференциалов в правой части (50), уменьшается число степеней свободы  $C$  в соответствии с правилом фаз Гиббса (51).



расстояние между разделяющими поверхностями, знак  $\Delta$  определяется расположением поверхностей  $A$  и  $\bar{A}$  относительно фаз  $\alpha$  и  $\beta$ : если  $\bar{A}$  расположена ближе к фазе  $\alpha$ , чем  $A$ , то  $\Delta > 0$ . Если поддерживать температуру в системе постоянной, для каждой из фаз справедливо уравнение Гиббса — Дюгема

$$d\rho = \sum_{i=1}^k C_i^\alpha d\mu_i; \quad d\rho = \sum_{i=1}^k C_i^\beta d\mu_i. \quad (55)$$

Отсюда уравнение равновесия фаз имеет вид:

$$\sum_{i=1}^k (C_i^\alpha - C_i^\beta) d\mu_i = 0. \quad (56)$$

Из выражений (53) и (54) с учетом (56) получим:

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i. \quad (57)$$

Как видим, уравнение (52) действительно инвариантно относительно положения разделяющей поверхности, что и требовалось доказать.

Еще одна связь определяется выбором положения разделяющей поверхности Гиббса. Обычно это делают так, чтобы адсорбция одного из компонентов (растворителя) была равна нулю. Гуггенгейм и Адам предложили проводить разделяющую поверхность между переходным слоем и объемом конденсированной фазы. Важное достоинство такого способа в следующем. Если вторая фаза разреженная, то расчетные значения поверхностных сгущений совпадают с реальными концентрациями, плотностями и т.д., существующими в поверхностном слое. Для этого выразим дифференциал химического потенциала одного из компонентов (для определенности — первого, растворитель), а затем и поверхностного натяжения — через остальные — из уравнений (56) и (53):

$$d\mu_1 = - \frac{\sum_{i=2}^k (C_i^\alpha - C_i^\beta) d\mu_i}{C_1^\alpha - C_1^\beta}. \quad (58)$$

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^k (\Gamma_i - \Gamma_1 \frac{C_i^\alpha - C_i^\beta}{C_1^\alpha - C_1^\beta}) d\mu_i. \quad (59)$$

Параметры  $\Gamma_{(1)i} = \Gamma_i - \Gamma_1 \frac{C_i^\alpha - C_i^\beta}{C_1^\alpha - C_1^\beta}$  называют относительными адсорбциями Гиббса. Они, в отличие от адсорбций  $\Gamma_i$ , не зависят от положения разделяющей поверхности.  $\Gamma_{(1)i}$  представляет собой адсорбцию  $i$ -того компонента, отнесенную к разделяющей поверхности, на которой  $\Gamma_1 = 0$ , иначе говоря, эквимольной (см. рис. 4, а) по отно-

шению к первому компоненту. Для двухкомпонентной системы с границей раздела фаз такой подход позволяет очень наглядно выразить адсорбций (второго компонента)  $\Gamma$

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{d\mu} = - \frac{s}{kT} \frac{d\sigma}{da}, \quad (60)$$

где  $s$  — активность.

Эту формулу часто употребляют и для описания адсорбции на границах зерен, не замечая, что в этом случае ситуация иная.

#### 4. ПРИМЕНИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ К ГРАНИЦАМ РАЗДЕЛА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Основное отличие границ зерен от межфазных поверхностей раздела с термодинамической точки зрения определяется свойствами разделяемых ими объемов: по обе стороны от границы зерен лежит одна и та же фаза; разделяемые ею области отличаются лишь ориентацией в пространстве (под фазой мы понимаем часть системы с определенной функциональной зависимостью между параметрами состояния, например, зависимостью химического потенциала от интенсивных переменных — температуры, давления, концентраций и т.д.). Если нет никакого специально выделенного направления — пространство изотропно — термодинамические свойства этих областей одинаковы. Таким образом, с термодинамической точки зрения граница зерен — “вырожденный” случай межфазной поверхности [25]. Это вырождение можно снять, если ввести термодинамическую силу векторного или тензорного характера и нарушить тем самым изотропность пространства. Например, если поместить магнитоизотропный кристалл в магнитное поле, химический потенциал азотов в зерне будет зависеть, кроме обычных скалярных переменных, еще и от ориентации зерна относительно магнитного поля. В этом случае зерна, разделенные границей, представляют разные термодинамические фазы, а граница зерен будет обладать свойствами межфазной поверхности.

Традиционно считается, что граница зерен — неравновесный дефект кристалла. Действительно, в бесконечном кристалле энергия границы бесконечно велика и не компенсируется (как в случае тепловых вакансий) ростом конфигурационной энтропии. Можно ли говорить о равновесной термодинамике неравновесных дефектов? Рассмотрим это подробнее.

Равновесие системы с границами раздела (в том числе и с границами зерен) отвечает минимуму соответствующего термодинамического потенциала при определенных граничных условиях. Без таких условий (ограничений) существование любой равновесной поверхности невозможно, так как в этом случае минимальная площадь поверхности (а следовательно, и поверхностный вклад в термодинами-

ческий потенциал) равны нулю. Не следует забывать, что и межфазная поверхность повышает свободную энергию кристалла, и системе выгоднее быть однофазной. Введением ограничений мы заставляем систему быть двухфазной, или двухзеренной и т.д. Эти ограничения могут носить различный характер: термодинамический — постоянство экстенсивных термодинамических переменных (объем, число частиц и т.д.), или геометрический — когда вводятся жесткие геометрические связи, определяющие точки или линии, через которые должна проходить поверхность раздела.

Если в двухфазной системе зафиксировать температуру, объем и число частиц так, чтобы минимум свободной энергии отвечал существованию двух фаз, то перехода атомов из фазы в фазу не будет — ведь объемы, приходящиеся на атом, в каждой из фаз различны. Система останется двухфазной с определенной, отличной от нуля, площадью межфазной поверхности. Для границ зерен ситуация иная — переход атомов через границу из зерна в зерно к термодинамическим эффектам объемного характера не приводит. Следовательно, границы зерен, не зафиксированные в кристалле, не могут быть равновесными. Вот в чем смысл фразы о неравновесности границ зерен — для них один лишь термодинамический ограничений недостаточно. В этом смысле они менее равновесны, чем межфазные границы. Но если существование границы зерен обеспечено геометрическими ограничениями<sup>1</sup>, и она находится в равновесии с разделяемыми ею зернами, то граница зерен — вполне равновесный объект и может быть предметом изучения равновесной термодинамики.

#### Б. МЕТОД ГИББСА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

Название этого параграфа обусловлено существенными термодинамическими отличиями границ зерен от межфазных поверхностей. В свою очередь, эти отличия связаны с уже упоминавшимся свойством межзеренных границ — они разделяют одинаковые фазы. Первое отличие состоит в том, что для границ зерен поверхностные избытки любого экстенсивного значения не зависят от выбора гиббсовой разделяющей поверхности. Действительно, так как области  $\alpha$  и  $\beta$ , разделенные границей зерен, заняты одной и той же фазой, объемные плотности  $m^\alpha$  и  $m^\beta$  экстенсивного значения  $M$  равны между собой:  $m^\alpha = m^\beta = m^V$ . Поверхностные избытки  $M^S$  [в соответствии с (30)] равны

$$M^S = M - V m^V \quad (61)$$

и не зависят от определяющего положение условной разделяющей по-

<sup>1</sup> Этого можно добиться, закрепив, например, границу на поверхности кристалла канавками термического травления, а в объеме — частицами второй фазы, или тройными стыками.

верхности параметра  $\xi$ . Естественно, что этот результат — физического характера и не зависит от альтернативных вариантов метода Гиббса в широком смысле. Так, для подхода, определяемого условием  $\Omega^S = 0$ , для границ зерен получим (44)

$$M^S = M - m^V (V - \frac{\sigma}{p} A), \quad (62)$$

т.е. значение независимое от параметра  $\eta$ , аналога  $\xi$ . Наглядно независимость поверхностных избытков от положения разделяющей поверхности Гиббса видна из рис. 4, б.

Вторая особенность термодинамики границ зерен заключается в том, что для системы с границей зерен число степеней свободы на единицу больше, чем в случае межфазной поверхности (см. (51)). Таким образом, в случае границ зерен все дифференциалы в правой части уравнения Гиббса (52) независимы (в случае границ зерен уравнение Гиббса — Дюгема (56) не накладывает на систему никаких связей, так как  $C_i^\alpha = C_i^\beta$  для всех  $i$ ). Поверхностные сгущения на границах зерен, в отличие от межфазной поверхности, не зависят от положения разделяющей поверхности и связаны только со свойствами самой границы.

В частности, наличие лишней степени свободы дает уникальную в термодинамике поверхностных явлений возможность применить уравнение адсорбции к случаю однокомпонентной системы, т.е. к границам зерен в чистом веществе (для межфазной поверхности подобная постановка вопроса лишена смысла, так как при постоянной температуре такая система нульвариантна). В этом случае уравнение (52) приобретает вид:

$$d\sigma = -S^S dT - \Gamma_0 d\mu. \quad (63)$$

Параметр  $\Gamma_0$  имеет здесь смысл автоадсорбции на границе зерен в чистом веществе. Выражая  $\mu$  через термодинамические характеристики объема и учитывая, что  $S^S = \Gamma_0 S_a^S, S_a^S$  — поверхностное сгущение энтропии, приходящееся на один поверхностный атом, получим [27]

$$d\sigma = -\Gamma_0 (S_a^S - S_a^V) dT - \Gamma_0 \Omega_a^V dp, \quad (64)$$

где  $S_a^S$  — энтропия, приходящаяся на один атом в объеме, а  $\Omega_a^V$  — атомный объем вещества системы.

Отсюда

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T = -\Gamma_0 \Omega_a^V. \quad (65)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p = -\Gamma_0 (S_a^S - S_a^V) = -\frac{q}{T}, \quad (66)$$

где  $q$  — удельная теплота образования границы — удельное поверхностное сгущение энтальпии.

Уравнения (65) и (66) свидетельствуют о принципиальной возмож-

для определения автоадсорбции (поверхностной плотности атомов в границе зерен) и поверхностной энтропии в макроскопическом эксперименте. Оценим возможный эффект зависимости поверхностного натяжения от давления. Примем, что граница имеет плотность жидкости, т.е. примерно на 2 % меньшую, чем объем, и толщину в три атомных слоя, атомный объем  $v_a^V \sim 10 \text{ см}^3/\text{моль}$ . В предположении линейной зависимости  $\sigma(\rho)$  для изменения поверхностного натяжения на  $0,1 \text{ Дж/м}^2$  (значение, сравнимое с абсолютным значением  $\sigma \sim 0,3-0,5 \text{ Дж/м}^2$ ) достаточно давления  $\sim 2,7 \cdot 10^6 \text{ кПа}$ , что экспериментально вполне достижимо. Насколько нам известно, попытки измерения поверхностного натяжения границ зерен под давлением до сих пор не предпринимались. Между тем автоадсорбция тесно связана с понятием свободного объема в современных теориях структуры границ зерен. Она свидетельствует о том, насколько плотность вещества в границе отличается от плотности вещества в объеме.

Адсорбция на границах зерен в многокомпонентных системах также отличается от адсорбции на межфазных поверхностях. Ее основное отличие в том, что адсорбция всех компонентов на границах зерен имеют определенное значение и в принципе могут быть измерены. Рассмотрим это на примере бинарной системы. Из уравнений Гиббса (53) и Гиббса — Дюгема (56) имеем:

$$d\sigma = -\left(\Gamma_2 - \frac{C}{1-C} \Gamma_1\right) d\mu_2, \quad pT = \text{const}, \quad (67)$$

где  $C$  — концентрация второго компонента.

Этот результат был впервые получен Спетнаком и Спейзером в 1951 г. На основании этого считалось, что измерения могут дать лишь линейную комбинацию  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , входящую в правую часть уравнения (67) (для границ зерен параметры  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  не зависят от выбора положения разделяющей поверхности и одну из них нельзя, как это делается для межфазных поверхностей, обратить в нуль). Это действительно так, если давление в системе остается постоянным. Если же давление в системе может меняться, то  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  определяются системой уравнений [27]:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C}\right)_{p, T} = -\left(\Gamma_2 - \frac{C}{1-C} \Gamma_1\right) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial C}\right)_{p, T}, \quad (68)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{C, T} = -V_1^V \Gamma_1 - \left(\Gamma_2 - \frac{C}{1-C} \Gamma_1\right) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_{C, T}. \quad (69)$$

Из (68, 69) вытекает принципиальная возможность раздельного определения адсорбций компонентов на межзеренной границе.

## 6. АДсорбция на Границах Зерен

Принципиальная возможность раздельного определения адсорбции компонентов на границах зерен требует знания зависимости поверхностного натяжения границ зерен от концентрации и давления. Но количественных данных о влиянии давления на поверхностное натяжение в настоящее время нет. Следовательно, нужно найти такие характеристики, такие составляющие адсорбции, которые можно было бы рассчитать по одной лишь зависимости поверхностного натяжения от состава.

Обратимся к модели. Рассмотрим границу зерен как однородный слой толщиной  $\delta$  и плотностью  $\rho^S$ ; тогда адсорбция  $i$ -того компонента  $\Gamma_i = \delta(C_i^S \rho^S - C_i \rho)$ , (70) где  $C_i^S, C_i$  — концентрация (атомные доли)  $i$ -того компонента в границе и зерне соответственно;  $\rho$  — плотность вещества в объеме зерна.

Из выражения (70) вытекает, что

$$\sum_{i=1}^k \Gamma_i = \delta \rho^S \sum_{i=1}^k C_i^S - \delta \rho \sum_{i=1}^k C_i = \delta(\rho^S - \rho) \equiv \Gamma_0. \quad (71)$$

Поскольку объемная и граничная плотности не совпадают,  $\sum \Gamma_i \neq 0$ .  $\Gamma_0$  является важной характеристикой границ зерен; в чистом веществе она совпадает с автоадсорбцией [27]:  $\Gamma_0 = -\frac{1}{v_a^V} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T$ . Уравнение (70) можно представить в виде

$$\Gamma_i = \delta \rho^S (C_i^S - C_i) + \delta C_i (\rho^S - \rho) \quad (72)$$

или

$$\Gamma_i = \Gamma'_i + C_i \Gamma_0. \quad (73)$$

Таким образом, адсорбцию  $i$ -того компонента можно представить как состоящую из двух частей — концентрационной  $\Gamma'_i$  и плотностной  $C_i \Gamma_0$ . Плотностная составляющая адсорбции определяется различием плотности в области границы и объеме зерна. Концентрационная же составляющая адсорбции показывает насколько состав границы зерен отличается от объемного.  $\Gamma'_i$  — это число атомов  $i$ -того сорта, которое надо добавить в систему, находящуюся в равновесии, при изотермическом увеличении площади поверхности на единицу, чтобы общее число частиц в системе и объемные концентрации во всех фазах остались постоянными (объем системы при этом должен измениться):

$$\Gamma'_i = \left(\frac{\partial N_i}{\partial A}\right)_{T, p, c_j}. \quad (74)$$

Из уравнений (71) и (73) следует, что

$$\sum_{i=1}^k \Gamma'_i = 0. \quad (75)$$

Если подставить (73) в уравнение Гиббса, то получим:

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^k \Gamma'_i d\mu_i - \Gamma_0 \sum_{i=1}^k C_i d\mu_i = - \sum_{i=1}^k \Gamma'_i d\mu_i - \Gamma_0 \sum_{i=1}^k C_i v_i dp = - \sum_{i=1}^k \Gamma'_i d\mu_i - \Gamma_0 \Omega_{\text{ср}} dp; T, N_i = \text{const}, \quad (76)$$

где  $\Omega_{\text{ср}} = \left( \sum_{i=1}^k \bar{C}_i \right)^{-1}$ ,  $\bar{C}_i$  — объемная концентрация  $i$ -того компонента в зерне, атом/см<sup>3</sup>.

Таким образом, в правой части уравнения Гиббса появляются два слагаемых; второе ( $-\Gamma_0 \Omega_{\text{ср}} dp$ ) исчезает, если давление в системе постоянно (первое слагаемое остается, поскольку  $\mu_i$  зависит не только от давления). Следовательно, уравнение Гиббса в форме (53) остается справедливым и для концентрационных составляющих адсорбции  $\Gamma'_i$  и, совместно с уравнением (75), позволяет рассчитать изотермоизобары  $\Gamma'_i$  компонентов по известным изотермам поверхностного натяжения границ зерен и химического потенциала (активностей) компонентов в зерне. Так, для двухкомпонентной системы из (76) и уравнения Гиббса — Дюгема (56) получим:

$$d\sigma = -\Gamma'_1 d\mu_1 - \Gamma'_2 d\mu_2 = -\frac{\Gamma'_2 d\mu_2}{1-C}. \quad (77)$$

Это — максимум того, что мы можем получить в рамках теории Гиббса — по зависимости поверхностного натяжения межзеренной границы от состава системы определить концентрационные составляющие адсорбции, т.е. поверхностные сгущения числа атомов компонентов. Для определения характеристик поверхностного (зернограничного) раствора это необходимо, но недостаточно. Нужно знать особенности поведения атомов каждого компонента, их активность. Другими словами, необходимо найти химический потенциал атомов зернограничного раствора.

## 7. ПОВЕРХНОСТНЫЕ (ЗЕРНОГРАНИЧНЫЕ) РАСТВОРЫ

Уравнения термодинамики поверхностных явлений и термодинамики "объемных" систем в определенном смысле подобны: соотношения между поверхностными избытками (сгущениями) различных термодинамических параметров имеют точно такой же вид, как и для объемных значений, только роль объема играет площадь поверхности, а роль давления — поверхностное натяжение (с обратным знаком). Так, если энергия объемной фазы

$$U^V = TS^V - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i^V, \quad (78)$$

то поверхностный избыток энергии

$$U^S = TS^S + \sigma A + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i^S. \quad (79)$$

Это позволяет формально рассматривать поверхность как двумерную фазу со своей зависимостью химических потенциалов  $\mu_i^S$  от интенсивных параметров поверхности: температуры, поверхностного натяжения и концентрации. В равновесии химические потенциалы поверхностных атомов по значению совпадают с объемными (иначе атомы переходили бы с поверхности в объем или в обратном направлении).

$$\mu_i^S(T, \sigma, C_i^S) = \mu_i(T, p, C_i). \quad (80)$$

"Введение" новой фазы не вступает в противоречие с правилом фаз Гиббса, поскольку вместе с новой фазой в систему входит и новый интенсивный параметр — поверхностное натяжение; введение этого параметра компенсирует уменьшение числа степеней свободы, вызванное появлением новой фазы.

Уравнение (80) позволяет получить ряд общих соотношений для поверхностной фазы, если в уравнении адсорбции (52) использовать дифференциалы поверхностных химических потенциалов, выраженных через температуру, состав и поверхностное натяжение, вместо объемных:

$$-\sum \Gamma_i \frac{\partial \mu_i^S}{\partial \sigma} = 1; \quad \sum \Gamma_i \frac{\partial \mu_i^S}{\partial T} = -S^S; \quad \sum \Gamma_i \frac{\partial \mu_i^S}{\partial C_i^S} = 0. \quad (81)$$

Физический смысл  $-\left(\frac{\partial \mu_i^S}{\partial \sigma}\right)_{C_i, T}$  определяется по аналогии с объемной термодинамикой ( $-\sigma$  — это аналог давления  $p$ ) — это парциальные молярные площади ( $\bar{A}_i$ ), занимаемые каждым компонентом в поверхности. Для них выполняется соотношение:

$$\sum \Gamma_i \bar{A}_i = 1. \quad (82)$$

Последнее в ряду уравнений (81)  $\sum \Gamma_i \frac{\partial \mu_i^S}{\partial C_i^S} = 0$  — поверхностный аналог уравнения Гиббса — Дюгема.

Термодинамическая теория, рассматривающая межфазную поверхность как фазу, была предложена для бинарных систем в 1944 г. А.А.Жуховицким. Переходный слой между фазами считается однородной прослойкой. Для поверхности раздела конденсированной и газовой фазы практически вся неоднородность сосредоточена в мономолекулярном слое. Для границ зерен ситуация, принципиально не отличаясь от поверхности раздела конденсированная фаза — газ, более сложная. Данные микроскопических наблюдений свидетельствуют о том, что кристаллографическая ширина границы зерен составляет два — три межатомных расстояния. Совпадает ли эта величина с зоной "термодина-

...ческой", "адсорбционной" неоднородности? Ответить на этот вопрос должны результаты термодинамических измерений.

Введем активности в объемной ( $a_i$ ) и поверхностной (зернограничной) ( $a_i^S$ ) фазах двухкомпонентной системы. Тогда, при постоянных температуре и давлении, равновесие между объемной и поверхностной фазами [см. уравнение (80)] дает

$$\mu_i = \mu_{i \text{ ст}} + k T \ln a_i(C_i) = \mu_i^{\text{ГП}} = \mu_{i \text{ ст}}^S(\sigma) + k T \ln a_i^S(\sigma, C_i^S). \quad (83)$$

Выберем стандартные состояния так, чтобы активности чистых компонентов была равны единице (и в объеме и на поверхности). Из (83) и (80) при  $C_i \rightarrow 1$  получим:

$$\mu_{i \text{ ст}} = \mu_{i \text{ ст}}^S(\sigma_i), \quad (84)$$

где  $\sigma_i$  — поверхностное натяжение чистого  $i$ -того компонента, или, в нашем случае, поверхностное натяжение границы зерен в  $i$ -том компоненте<sup>1</sup>. Тогда, из выражения (80)

$$\mu_{i \text{ ст}}^S(\sigma_i) - \mu_{i \text{ ст}}^S(\sigma) = k T \ln \frac{a_i^S}{a_i}. \quad (85)$$

Полагая, что  $(\sigma - \sigma_i)$  мало во всем интервале концентраций, разложим  $\mu_{i \text{ ст}}^S(\sigma)$  в ряд Тейлора и ограничимся линейным членом:

$$\mu_{i \text{ ст}}^S(\sigma) \approx \mu_{i \text{ ст}}^S(\sigma_i) + \left( \frac{\partial \mu_{i \text{ ст}}^S}{\partial \sigma} \right)_{p, T} \Big|_{\sigma_i} (\sigma - \sigma_i). \quad (86)$$

В результате получим:

$$\sigma = \sigma_i + \frac{k T}{A_i} \ln \frac{a_i^S}{a_i}. \quad (87)$$

$$A_i = - \left( \frac{\partial \mu_{i \text{ ст}}^S}{\partial \sigma} \right)_{p, T} \Big|_{\sigma_i} \text{ в отличие от } \bar{A}_i \text{ оно не зависит от концентрации.}$$

Исключим из уравнений (87) переменную  $\sigma$ :

$$\frac{a_i^S}{a_i} = \left( \frac{a_2^S}{a_2} \right) \frac{A_1}{A_2} e^{\frac{A_1(\sigma_2 - \sigma_1)}{k T}}. \quad (88)$$

Уравнения (87), (88) носят название уравнений Жуховицкого. Они позволяют по полученной концентрационной зависимости  $\sigma(C)$  и известным термодинамическим характеристикам объемного раствора определить активность атомов данного сорта в поверхностном растворе как функцию объемной концентрации. Представление же о по-

<sup>1</sup> Поверхностное натяжение чистого компонента не является константой, поскольку рассматриваются не только концентрационные, но температурные и барические зависимости.

ведении атомов в граничном растворе может дать их активность, отнесенная, естественно, к их граничной концентрации, т.е. к доле атомов данного сорта от общего количества атомов в границе.

Однако поверхностные атомы, которым приписываются определенные значения химических потенциалов, — это поверхностные избытки числа частиц в системе, а не реальные атомы поверхностного (зернограничного) слоя. Поверхностные активности и поверхностные концентрации — это активности и концентрации не атомов, составляющих границу раздела, а избыточных атомов в методе Гиббса. Соответствие между термодинамическим подходом, изложенным выше, и модельными теориями возможно лишь в случае, когда количество "термодинамических", "избыточных" атомов совпадает с количеством атомов реальных (или модельных).

Для межфазных поверхностей раздела этого добиваются, определенным образом размещая разделяющую поверхность. Так, если в системе газ — жидкость провести условную разделяющую поверхность между поверхностным монослоем и объемом жидкости, то, поскольку плотность газа пренебрежимо мала по сравнению с плотностью жидкости, значения адсорбции — это просто числа атомов данного сорта в единице площади поверхностного слоя, а поверхностная концентрация  $C_i^S$ .

$$C_i^S = \Gamma_i / \Sigma \Gamma_i. \quad (89)$$

Таким образом, зная поверхностную активность как функцию поверхностной концентрации, получим полное описание термодинамических свойств поверхности.

В случае границ зерен ситуация принципиально другая. Поверхностные сгущения, как уже сообщалось, инвариантны к положению разделяющей поверхности, и значения адсорбций на границах зерен всегда будут существенно отличаться от числа атомов в границе. Выход из положения, следовательно, заключается в отказе от метода Гиббса, в котором поверхностное сгущение объема равно нулю. Альтер-

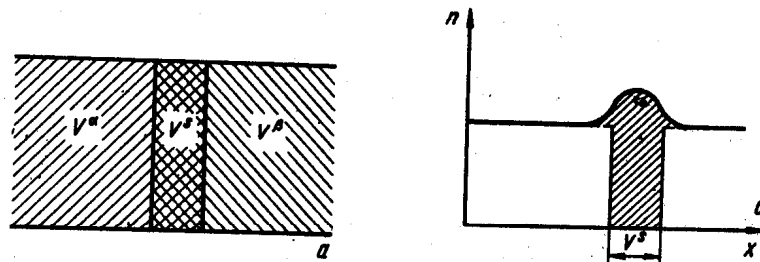


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая применение метода слоя постоянной толщины к границам зерен: а — к определению поверхностного объема; б — к определению адсорбции

нативный подход носит название метода поверхностного слоя конечной толщины [25]. В нем полностью сохраняется идеология метода Гиббса, в частности считается, что фазы однородны, но теперь они не соприкасаются вдоль геометрической поверхности, а разнесены на конечное расстояние (рис. 5). В результате суммарный объем фаз меньше полного объема системы на значение переходного слоя  $V^S$ . Соответственно, по-иному выражаются и поверхностные сгущения других параметров, например, числа частиц:

$$N^S = N - n^V (V^\alpha + V^\beta) = N - n^V V + n^V V^S. \quad (90)$$

Поскольку поверхностное сгущение объема не равно нулю, в адсорбционном уравнении Гиббса появляется член, содержащий дифференциал давления:

$$d\sigma = -s^S dT - \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i + v^S dp, \quad (91)$$

где  $v^S$  — удельное поверхностное сгущение объема.

Теперь число дифференциалов в правой части уравнения Гиббса на единицу больше, чем число степеней свободы, и выбор параметра  $v^S$  дает нам ту свободу, которая в случае межфазных поверхностей обеспечивалась зависимостью поверхностных сгущений от положения разделяющей поверхности. Именно выбор  $v^S$  позволяет добиться соответствия избыточных поверхностных параметров модельным. Это значение нужно выбирать так, чтобы число атомов в границе зерен совпадало с соответствующими поверхностными сгущениями. Рассмотрим наиболее простую модель границы — слой толщиной  $\delta$  и плотностью  $\rho^S$ . Выбирая  $v^S = \delta$ , добиваемся сопоставимости термодинамических значений с модельными.

Подчеркнем, что в методе слоя конечной толщины сохраняются все перечисленные выше достоинства метода Гиббса. Каждый из методов имеет свою область применения, где он наиболее удобен. Метод Гиббса целесообразно использовать при описании поверхностей, разделяющих две различные фазы. Метод слоя конечной толщины удобен для анализа границ, по обе стороны которых лежит одна и та же фаза: межзеренные границы, доменные стенки, тонкие пленки и т.д.

С введением параметра  $v^S$  появляется явная зависимость поверхностного (зернограничного) химического потенциала от давления

$$\mu_i^S = \mu_i^S(\sigma, T, C, p). \quad (92)$$

Соответственно изменяются и зернограничные термодинамические тождества (81):

$$-\sum \Gamma_i (\partial \mu_i^S / \partial \sigma) = \sum \Gamma_i A_i = 1; \quad \sum \Gamma_i (\partial \mu_i^S / \partial p) = v^S; \\ \sum \Gamma_i \left( \frac{\partial \mu_i^S}{\partial C^S} \right) = 0. \quad (93)$$

Вид уравнений Жуховицкого не меняется, но значения  $A_i$  зависят от  $v^S$ . Значения адсорбций компонентов в нашей модели выражаются уравнением (70), а число параметров может быть уменьшено переходом к концентрационным компонентам адсорбции. Важным свойством последних является их независимость относительно выбора значения  $v^S$ . Действительно:

$$\Gamma_i = \Gamma_i^G + v^S \rho^V C_i \quad (94)$$

(индексом  $G$  отмечен параметр, вычисленный по методу Гиббса).

$$\Gamma_i' = \Gamma_i - C_i \sum \Gamma_i = \Gamma_i^G + v^S C_i \rho^V - v^S C_i \rho^V \sum C_i = \Gamma_i^G, \quad (95)$$

что и определяет указанную инвариантность уравнений адсорбции.

Концентрационные компоненты адсорбции выражаются через один параметр:

$$\Gamma_i' = Z (C_i^S - C_i), \quad (96)$$

где  $Z = \delta \rho^S$ .

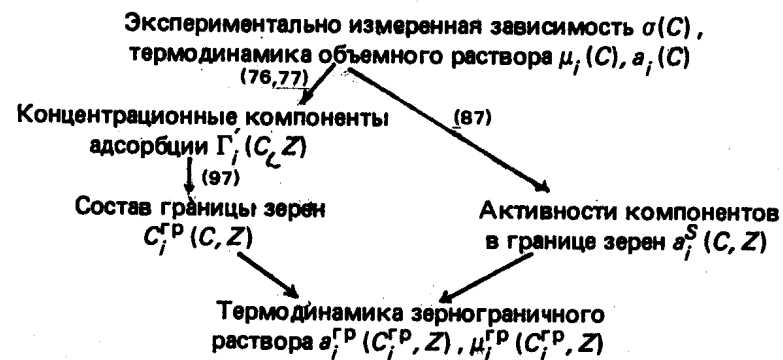
Уравнение (96) позволяет нам определить состав границы зерен:

$$C_i^S = C_i + \frac{\Gamma_i'}{Z}. \quad (97)$$

Уравнения Жуховицкого содержат тот же параметр  $Z$ :

$$A_i = \left( \frac{1}{\Gamma_i} \right) \Big|_{C_i=1} = \left( \frac{1}{Z} \right) \Big|_{C_i=1}.$$

Итак, схема определения термодинамических характеристик зернограничного раствора приобретает следующий вид:



Таким образом, по экспериментальной зависимости поверхностного натяжения границ зерен от состава  $\sigma(C)$  и термодинамическим свой-

\* Фредков В.Е. Термодинамика неподвижных и стационарно движущихся границ зерен. Автореф. канд. дисс. Черноголовка, ИФТТ АН СССР, 1981 г.

вам объемного раствора мы определяем термодинамические свойства зернограничного раствора — концентрации и активности компонентов в границе зерен в рамках однопараметрической модели. В частности, предложенная схема позволяет найти энергетические характеристики взаимодействия атомов в зернограничном растворе друг с другом — теплоту смешения и с границей зерен — теплоту адсорбции.

Параметр  $Z$  — емкость границы — не может быть определен чисто термодинамически. Из данных большинства ионно-микроскопических, электронно-микроскопических и, особенно, оже-спектроскопических измерений следует, что  $Z$  отвечает емкости двух-трех мономолекулярных слоев.

## 8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН

Очень немногочисленные экспериментальные методы изучения адсорбции можно разбить на две группы. Появившиеся за последние годы методы первой группы связаны с прямым анализом состава первого поверхностного слоя (или нескольких слоев) и расчетом адсорбции по формуле (96)  $\Gamma_i' = Z(c_i^S - c_i)$ , приведенной в разделе 7. Напомним, что в этой формуле  $c_i^S = N_i^S$  и  $c_i = N_i$  — мольным долям  $i$ -того компонента в границе и объеме (граничном и объемном растворах),  $Z$  — емкость границы зерен. Значение  $Z$  определяется разрешением метода анализа и является в некотором смысле параметром метода; в свою очередь, задание  $Z$  определяет толщину границы зерен. Вычисленная таким образом адсорбция представляет концентрационную часть полной адсорбции и является избыточной в гиббсовом смысле, это — поверхностное сгущение частиц  $i$ -того сорта. Связь между адсорбциями компонентов в бинарном растворе дается очевидным уравнением:  $\Gamma_1' + \Gamma_2' = 0$ .

Методы второй группы связаны с использованием адсорбционного уравнения Гиббса. При соблюдении условия  $\Gamma_1' + \Gamma_2' = 0$  связь между адсорбцией и поверхностным натяжением имеет вид:

$$d\sigma = - \frac{\Gamma_2' d\mu_2}{1 - N_2} = - \frac{RT \Gamma_2' d \ln a_2}{1 - N_2} \quad (98)$$

Таким образом, если известны изотермы поверхностного натяжения  $\sigma(N_2)$  и активности  $a_2(N_2)$ , интегрирование этого уравнения (чаще всего графическое) позволяет рассчитать адсорбцию.

Основными требованиями к методам анализа состава границы являются высокое разрешение по глубине (сопоставимое с межатомным расстоянием) и отсутствие искажений, главные источники которых загрязнение поверхности и потери при испарении. Для борьбы с загрязнением все манипуляции с образцами и сами измерения проводят в вакууме не хуже  $10^{-10}$  Т и на свежеприготовленных поверхностях. Свежий пограничный излом чаще всего получают путем разрушения

образца в камере прибора. Это, естественно, сильно сужает сферу исследуемых объектов — приходится ограничиваться материалами, испытывающими зернограничное схрупчивание.

Возможные потери при испарении приводят к ограничению интервала температур измерения. Как правило, адсорбирующийся компонент имеет меньшее поверхностное натяжение, следовательно, он более летуч, поскольку поверхностное натяжение и теплота сублимации хорошо коррелируют между собой [28]. В работе Ли и Си [29] было рассчитано семейство кривых, соответствующих временной зависимости поверхностного состава при различных значениях параметра испарения  $E$ , равного

$$E = \frac{\alpha^2 d}{D \cdot N^0(t)} \frac{p}{(2 \pi m k T)^{1/2}} \quad (99)$$

где  $N^0(t)$  — концентрация адсорбирующегося компонента в момент времени  $t$  на расстоянии  $d$  от поверхности;  $d$  — толщина слоя, состав которого отличается от объемного;  $\alpha$  — коэффициент обогащения;  $D$  — коэффициент диффузии;  $m$  — атомная масса;  $p$  — равновесное давление адсорбирующегося компонента;  $T$  — температура;  $k$  — постоянная Больцмана.

При  $E < 0,001$  испарение очень слабо влияет на равновесие (рис. 6). По-видимому, для каждого конкретного сплава можно выбрать интервал температур, в котором равновесие достигается за разумное время — без потерь, связанных с испарением.

Кроме разрешения по глубине метод должен удовлетворять обычным аналитическим требованиям — чувствительность, точность, возможность определения любого элемента, объем получаемой информации и т.д. Вероятно, идеального метода, отвечающего всем требованиям, не существует. Все методы основаны на взаимодействии первичного излучения (рентгеновского, потока электронов, ионов и др.) с веществом и анализе рассеянного или вторичного излучения [30]. Известно несколько десятков таких методов. Однако наибольшее распространение получили [31]: Оже-электронная спектроскопия (ОЭС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС), чаще назы-

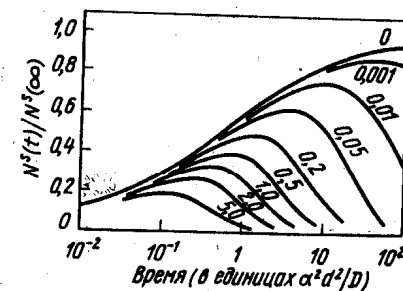


Рис. 6. Зависимость адсорбции на внешней поверхности от времени при различных значениях параметра испарения  $E$  (цифры у кривых)

важная электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА), спектроскопия ионного рассеяния (СИР) или низкоэнергетическое ион-ионное рассеяние (НИИР) и ионный микроанализ или масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ).

В последнее десятилетие одним из самых распространенных методов анализа химического состава поверхностей твердых тел стал метод ОЭС. Этот метод основан на дифференциальном анализе энергетического спектра вторичных Оже-электронов. Практически регистрируются лишь Оже-электроны, образовавшиеся на глубине не более 0,3–1,0 нм. Излучение с больших глубин не доходит до детектора. Основной вклад в детектируемый сигнал дают первые один-три слоя (0,3–1,0 нм).

Разрешение по поверхности в методе ОЭС гораздо хуже. Оно определяется, главным образом, линейным размером первичного пучка электронов, который в лучших современных спектрометрах все-таки не меньше 0,05–1 мкм.

Основные преимущества метода: достаточно высокая чувствительность при проведении элементного анализа поверхностного слоя глубиной до 3 нм, быстрота получения спектра и возможность обнаружения всех элементов, следующих за гелием в таблице Менделеева. Таким образом, Оже-спектр дает количественную информацию о составе приповерхностного слоя, в сочетании с ДМЭ (дифракцией медленных электронов) — о структуре слоя, а с ионным травлением — о составе более глубоких слоев [30, 32]. Основная трудность при использовании метода ОЭС — необходимость очень точной калибровки по эталонному образцу для установления связи между амплитудой Оже-пика или его интегральной площадью и концентрацией данного элемента.

Основной недостаток метода ОЭС при использовании его для изучения границ зерен — ограниченность применения (только к достаточно хрупким материалам, дающим свежий межкристаллитный излом, и при сравнительно низких температурах). Довольно большой размер пятна не позволяет исследовать химическую неоднородность в плоскости границы; во всяком случае метод в этом отношении не имеет преимуществ перед рентгеновским микроанализом или автордиографией. Несмотря на эти ограничения, большая часть имеющихся результатов была получена методом ОЭС-адсорбция на границах зерен в системах Cu—Bi, W—P, Fe—Sn и др. [33].

В методе ЭСХА анализируются электроны внутренних оболочек, возбужденные падающим рентгеновским излучением. Кинетическая энергия этих электронов равна разнице между энергией падающего рентгеновского фотона и энергией связи. Следовательно, эти электроны характеризуют природу атомов и их валентное состояние. Метод ЭСХА, как и ОЭС, позволяет исследовать поверхностный состав сплава и определять все элементы тяжелее гелия. Хотя рентгеновское излучение обладает более высокой проникающей способностью, однако,

в диапазоне энергий, которые используются в методе ЭСХА (несколько кэВ), разрешение по глубине лишь немногим хуже ОЭС и составляет 0,5–3,0 нм. Напротив, разрешение по поверхности — намного хуже, так как рентгеновские лучи трудно сфокусировать, и облучению подвергается участок поверхности размером от 2 до 10 мм.

Основные методы, использующие ионное облучение, — это МСВИ и СИР. Следует подчеркнуть, что ионные пучки вызывают наибольшие изменения в поверхностном слое, это — разрушающие методы анализа. В этом случае, как и при анализе электронов, можно измерять число, энергетическое и пространственное распределение ионов. В методе МСВИ анализируется масс-спектр вторичных, а в методе СИР — энергетический спектр отраженных первичных ионов.

Разрешение метода МСВИ по глубине определяется глубиной проникновения первичных ионов в образец и глубиной выхода вторичных ионов, участвующих в формировании масс-спектра, и составляет в среднем 1,0–10,0 нм. Таким образом, разрешение зависит от энергии и природы первичных ионов (обычно это ионы  $Ag^+$ ,  $O_2^+$  и другие с энергией от нескольких сот до нескольких тысяч эВ), от плотности тока первичных ионов (следовательно, от скорости ионного травления), от материала образца и т.д., и может меняться в довольно широких пределах. Основным преимуществом метода СИР является возможность анализа состава первого поверхностного слоя — монослоя [34]. Это особенно важно для изучения адсорбции, которая во многих случаях сосредоточена в монослое.

Разрешение методов МСВИ и СИР по поверхности меняется в широких пределах в зависимости от конструкции ионной пушки и составляет от 10 мкм<sup>2</sup> до 10 мм<sup>2</sup>.

Полевая ионная микроскопия дает изображение атомного строения поверхности, увеличенное примерно в  $10^6$  раз, в сочетании с визуальным наблюдением "светлых пятен" на экране или масс-спектрометрическим анализом атомов, вырванных электрическим полем. В основе метода лежит ионизация инертного газа в сильном электрическом поле около острия. Напряженность поля достигает  $3 \cdot 10^{10}$  В/м при диаметре острия около 0,1 мкм. Такие поля приводят к возникновению в материале напряжений, близких к теоретической прочности, и к разрушению образца. Этим методом можно анализировать только материалы, достаточно пластичные, при высоких температурах и сильно обогащенные примесью. Поэтому, несмотря на высокое разрешение (0,2–0,4 нм), метод не получил распространения для изучения адсорбции на внешних и внутренних поверхностях раздела в твердых телах.

Упомянем еще методы электронной спектроскопии. Образцы представляют собой тонкие фольги с границей, параллельной плоскости пучка. Анализируется энергия вторичного рентгеновского излучения, или измеряются характеристические потери энергии проходящих



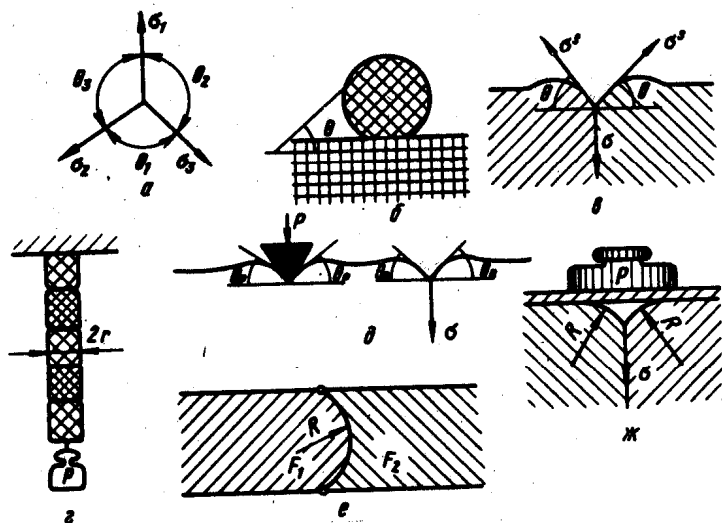


Рис. 7. Схемы методов измерения поверхностного натяжения границ зерен: а — тройного стыка ( $\sigma_1 / \sin \theta_1 = \sigma_2 / \sin \theta_2 = \sigma_3 / \sin \theta_3$ ); б — границы зерен АВ, образованной спеканием монокристаллического шарика и монокристаллической подложки [36]; в — поверхностного натяжения границы зерен с выбором в качестве эталона внешней поверхности кристалла ( $\sigma = 2\sigma^S \sin \theta$ ); г — нулевой ползучести для определения поверхностного натяжения внешней поверхности кристалла ( $\sigma = P_0 / 2\pi r$ ); д — "плавающего клина" [ $\sigma = (P/L) (\sin \theta g / \sin \theta p)$ ]; е — гипотетического метода равновесной канавки термического травления  $\sigma = PR/S$ ; ж — гипотетического метода измерения поверхностного натяжения границ зерен с заданной разностью удельных (объемных) свободных энергий  $\Delta f$  между разделяемыми границами зернами [ $\sigma = R(F_1 - F_2)$ ].

электронов вследствие неупругого рассеяния, зависящего от присутствия примесей. Методы наиболее пригодны для анализа легких элементов (например, Mg, Zn в сплавах с Al).

Методы второй группы чаще всего реализуются путем измерения угла в вершине канавки термического травления (рис. 7, е) в месте выхода границы зерен на внешнюю поверхность кристалла, или углов в тройных стыках. Такие эксперименты позволяют сравнивать между собою границы с разной ориентировкой в одном и том же материале. Они показали, в частности, что энергия разных границ может заметно различаться, что минимумы энергии действительно приходятся на углы, близкие к специальным в теории решеток совпадающих узлов [1] и т.д. Обзор результатов, полученных методом тройных стыков, можно найти в работе [1].

Наличие острых минимумов поверхностного натяжения при специальных ориентациях используется еще в одном относительном ме-

тоде, предложенном Шьюмоном [35] и реализованном Глейтером [36]. Если на полированную поверхность металла высыпать при диффузионных температурах маленькие порошинки того же вещества, они, прилекаясь к подложке (рис. 7, б), будут поворачиваться так, чтобы уменьшить энергию вновь образовавшейся границы. Поскольку минимум поверхностного натяжения здесь острый (угловая производная поверхностного натяжения в этой точке не стремится к нулю, а терпит разрыв), порошинки через конечное время окажутся точно в специальных разориентациях с подложкой (рис. 8). Таким образом, можно установить, какие границы обладают малой энергией.

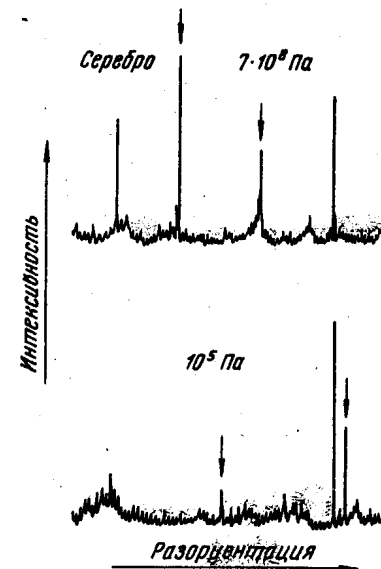


Рис. 8. Интенсивность рассеянного рентгеновского излучения от ориентации подложки в серебре при  $10^5$  (атмосферное) и  $7 \cdot 10^5$  Па. Видно, что изменение гидростатического давления приводит к появлению нового пика [52]

Для определения абсолютного значения поверхностного натяжения границы зерен надо знать поверхностное натяжение эталонной поверхности: внешней (независимо определенное методом нуль-ползучести), малоугловой (дислокационной) границы и т.д. Получающиеся значения поверхностного натяжения усреднены по большому числу границ. Хотя метод совместного измерения угла в вершине канавки и натяжения свободной поверхности в принципе применим к бикристаллам с одиночной границей, однако, его практическое осуществление весьма затруднительно.

От этих недостатков свободен метод плавающего клина, предложенный и реализованный впервые Шьюмоном для внешней поверхности меди. Его схема показана на рис. 7, д. Твердый острый клин из материала, не смачиваемого изучаемым металлом, прижат к его поверхности с известной силой  $P$ . Под острием клина образуется такая же канавка термического травления, как и от границы зерен; только теперь мы знаем силу, действующую на вершину канавки со стороны клина, и, измеряя двугранный угол, можем рассчитать поверхностное натяжение внешней поверхности. Если, как показано на рисун-

ке, на эту же поверхность вывести границу зерен, то ее поверхностное натяжение

$$\sigma = \frac{P}{L} \frac{\sin \theta_B}{\sin \theta_P}, \quad (100)$$

где  $L$  — длина клина в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка.

К сожалению, за 20 лет, прошедших с момента опубликования работы Шьюмоном, описанный метод никто не развивал и не применял. Вероятно, это объясняется его чрезвычайной трудоемкостью.

На рис. 7, е показана схема еще одного возможного метода определения абсолютного значения поверхностного натяжения, а также одновременно и внешней поверхности, и выходящей на нее границы зерен. На гладкую плоскую поверхность кристалла помещается пластинка из несмачиваемого материала (для многих металлов — Cu, Au и другие — таким материалом может быть графит). На эту же поверхность выходит граница зерен, и вдоль линии ее выхода при нагреве образуется канавка термического травления. Такая канавка не будет неограниченно расти, как это было бы на свободной поверхности. Ее рост прекратится тем раньше, чем больше груз, прижимающий пластинку к поверхности.

Это произойдет, когда избыточный химический потенциал атома на искривленной поверхности канавки  $\sigma^S \Omega/R$  ( $\Omega$  — объем одного атома) сравняется с увеличением химического потенциала под пластинкой, обусловленным давлением пластинки на образец  $P \Omega/S$  ( $S$  — площадь контакта пластинки с образцом). Поверхностное натяжение внешней поверхности кристалла  $\sigma^S = PR/S$ , а поверхностное натяжение границы можно определить теперь по двугранному углу при вершине канавки. Кривизна поверхности канавки, как и двугранный угол, могли бы быть определены при помощи микроинтерферометра. Однако этот метод, который можно было бы назвать методом равновесной канавки термического травления, пока, к сожалению, не реализован.

Выше сообщалось, что границы зерен представляют собой вырожденный случай межфазной поверхности, и что снятие такого вырождения внешним полем делает границу с термодинамической точки зрения межфазной поверхностью. Отсюда можно извлечь идею абсолютного метода измерения энергии границы зерен, не опирающегося на промежуточный относительный метод. Закрепив границу на поверхности образца и наложив поле, мы создадим разницу удельных объемных свободных энергий зерен ( $f_2 - f_1$ ), вследствие чего граница прогнется как резиновая мембрана под действием приложенного давления (рис. 7, ж). Поверхностное натяжение границы  $\sigma = R(f_2 - f_1)$ .

Этот метод также не был реализован. Контролируемая разность свободных энергий должна быть достаточно велика, иначе радиус ока-

жется слишком большим, чтобы его можно было измерить с достаточной точностью. Как этого добиться, пока не ясно.

Термодинамика поверхностных явлений также дает свой метод определения поверхностного натяжения. По данным прямого микроскопического исследования примесного состава поверхности можно рассчитать поверхностное натяжение путем интегрирования адсорбционного уравнения Гиббса. Таким образом удалось довольно точно определить поверхностное натяжение внешней поверхности в сплавах системы медь — никель [37]. Этот метод в комбинации с измерением двугранного угла при вершине канавки термического травления представляется весьма перспективным для термодинамики одиночных границ зерен.

Подводя итог нашему краткому обзору экспериментальных методов, перечислим те сведения о термодинамических свойствах границ зерен, которые представляются нам надежно установленными. С помощью относительных методов измерения поверхностного натяжения границ показано, что в чистом материале специальным (в смысле теории решеток совпадающих узлов) границам зерен отвечают относительно малые значения  $\sigma$ . Загрязнение материала сглаживает ориентационную зависимость поверхностного натяжения, что свидетельствует о более интенсивной адсорбции на границах общего типа, чем на специальных. Зернограничное натяжение обычно составляет 0,3—0,5 поверхностного натяжения внешней поверхности. Температурная зависимость  $\sigma$  выражена слабо. Абсолютное значение зернограничного поверхностного натяжения составляет 0,3—1,5 Дж/м<sup>2</sup>.

При исследовании адсорбции на границах зерен наибольший интерес представляет ответ на вопросы о степени обогащения поверхностного слоя, о глубине слоя, о термодинамических характеристиках (теплота адсорбции, активности компонентов) граничного раствора.

Все исследования, проведенные на границах зерен, свидетельствуют о том, что область обогащения — очень узкая и составляет 2—5 атомных диаметров [38].

Си и Хиндрос [39] для оценки обогащения поверхности ввели коэффициент обогащения  $\beta = \theta/C$  ( $\theta = \Gamma/z$  — степень заполнения границы). При расчетах  $z$  определяют из опыта либо принимают равным емкости монослоя (около  $10^{15}$  ат/см<sup>2</sup>). Анализ результатов, полученных при изучении концентрационной зависимости поверхностного натяжения (упомянутым выше методом совместного измерения угла в вершине канавки и поверхностного натяжения свободной поверхности) в некоторых бинарных системах (Fe—P, Fe—Sn, Cu—Sb, Cu—Bi и др.), также привел автора работы [33] к выводу, что  $z$  порядка емкости монослоя. Концентрация  $C$  обычно выражается в атомных долях. Определенный таким образом коэффициент обогащения колеблется от значений, близких к 1, до  $10^3 - 10^4$  [39]. Важной особенностью адсорбции на границах зерен является линейная связь между  $\beta$  и величи-

ной обратной растворимости  $C_0^{-1}$ . Эта зависимость выполняется в широких пределах: от систем с неограниченной растворимостью (Fe-Ni, Cu-Au с  $\beta \approx 1$ ) до систем с растворимостью  $C_0 \approx 10^{-2}$  и  $\beta \approx 10^4$  (Cu-Bi). В работе [33] показано, что зависимость  $\beta(C_0)$  удовлетворительно описывается уравнением  $\lg \beta = 0,6 - \lg C_0$ .

Ниже приведены результаты прямого определения зернограничной адсорбции методом ОЭС по данным разных авторов. Как видно, концентрация примеси на поверхности межзеренных изломов, усредненная по многим границам, намного больше растворимости и доходит в некоторых случаях до 60 %, подтверждая тем самым результаты, полученные косвенным путем:

| Система (растворитель — примесь) | Объемная растворимость, % (ат.) | $C_{гр}$ , % (ат.) |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| Cu-Bi                            | 0,5                             | 4-60               |
| W-P                              | —                               | 30                 |
| $\alpha = \text{Fe-S}$           | 0,035                           | 10                 |
| $\alpha = \text{Fe-Sn}$          | 1,3                             | 15-25              |
| Сталь — Sb                       | 1,0                             | 6                  |
| Сталь — P                        | 1,8                             | 9                  |

Только для двух систем построена полная изотерма адсорбции, т.е. зависимость адсорбции на границах зерен от концентрации во всем интервале возможных концентраций. Обе системы Cu-Au [40] и Cu-Ni [41] — с неограниченной растворимостью. Для обеих систем адсорбцию рассчитывали с помощью уравнения Гиббса, а изотерму зернограничного натяжения определяли методом канавки термического травления (для системы Cu-Au — по данным Хилларда и др.). Основное различие заключается в том, что поверхностное натяжение свободной поверхности для системы Cu-Au определяли методом нуль-ползучести, а для системы Cu-Ni — новым методом [37], основанным на использовании данных о поверхностном составе и уравнения Жуховицкого.

Изотерма зернограничной адсорбции в системе Cu-Au для 850 °C приведена на рис. 9, а. Зависимость  $\Gamma_{Cu}(C)$  имеет осциллирующий характер: до 50 % (ат.) Cu границы зерен обогащены медью; при содержании более 50 % (ат.) Cu — золотом. Изменение знака адсорбции связано с наличием минимума на изотерме поверхностного натяжения.

Изотерма зернограничной адсорбции в системе Cu-Ni для 950 °C приведена на рис. 9, б. Зернограничный раствор обогащен медью при всех концентрациях; максимум адсорбции соответствует 50 % (ат.) Cu и в 1,5 раза превышает максимальную адсорбцию меди на внешней поверхности в этой же системе ( $6 \cdot 10^{-6}$  и  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>, соответственно). В работах Фрадкова (см. примечание на с. 35) и [41] приведены результаты определения некоторых термодинамических параметров границ зерен — теплот адсорбции и теплот смешения — в разных системах. В системах с неограниченной растворимостью теплоты адсорбции невелики (0,05 эВ в системе Cu-Au и 0,02 эВ в системе

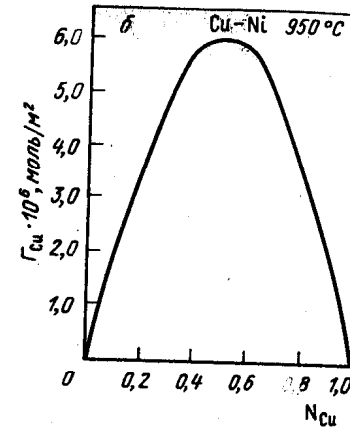
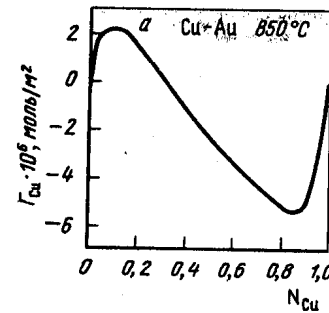


Рис. 9. Изотермы адсорбции в системе Cu-Au (а) и Cu-Ni (б)

Cu-Bi), а теплоты смешения больше и близки к объемным (для системы Cu-Au — около 0,12 эВ, а для системы Cu-Ni — 0,13 и 0,10 эВ, соответственно). Совсем другая ситуация возникает в системах с узким интервалом растворимости. Здесь теплоты адсорбции около 1 эВ, а теплоты смешения — на порядок меньше.

Системы с полной растворимостью компонентов являются, вообще говоря, исключением. Подавляющее большинство систем составляют системы с ограниченной, более того, малой растворимостью. Эти системы представляют для нас наибольший интерес, поскольку все эффекты, связанные с адсорбцией на границах зерен, проявляются в них наиболее ярко. Именно к системам такого класса относятся сплавы Fe-P, Fe-S, Mo-C и другие, в которых ничтожное изменение концентрации второго компонента коренным образом меняет механические свойства системы.

Анализ термодинамики адсорбции в системах с ограниченной растворимостью дан в работе Фрадкова. Поскольку для систем с узким интервалом растворимости термодинамика объемного раствора обычно неизвестна, информацию о свойствах зернограничного раствора приходится извлекать из свойств растворителя и концентрационной зависимости межзеренного поверхностного натяжения. Имеющиеся выражения для химических потенциалов растворителя ( $\mu_1$ ) и примеси ( $\mu_2$ ) с учетом поправок к уравнениям идеальных растворов до квадратичных членов включительно применимы как для объемных, так и для зернограничных растворов:

$$\mu_1 = \mu_{10} + k T \ln(1 - C) + \epsilon C^2, \quad (101)$$

$$\mu_2 = (\mu_{20} + \epsilon) + k T \ln C + \epsilon(1 - C)^2, \quad (102)$$

где  $\epsilon$  — параметр, названный теплотой смешения, хотя он может включать и энтропийные члены, отсутствующие в классической теории регулярных растворов.

Введя термодинамические активности

$$\mu_j = \mu_{j0} + kT \ln a_j, \quad (103)$$

мы получаем возможность определить термодинамические характеристики граничного раствора по зависимости  $\sigma(C)$ , уравнению (101) и уже рассмотренным уравнениям (87) и (97). Действительно:

$$\frac{\epsilon^S}{kT} = \frac{1}{(C^S)} \ln \left( \frac{a_1^S}{1 - C^S} \right). \quad (104)$$

Поверхностную активность  $a_1^S$  находят из уравнения Жуховицкого (87), а граничную концентрацию  $C^S$  — из (97). В соответствии с адсорбционным уравнением Гиббса и уравнением Гиббса — Дюгема концентрационную компоненту адсорбции можно представить как

$$\Gamma_2' = - (1 - C) \frac{\partial \sigma / \partial C}{\partial \mu_2 / \partial C} = C \frac{\partial \sigma / \partial C}{\partial \mu_1 / \partial C}. \quad (105)$$

Адсорбционная емкость границы  $z$  входит в эти уравнения как параметр.

Для систем с очень узким интервалом растворимости имеет смысл

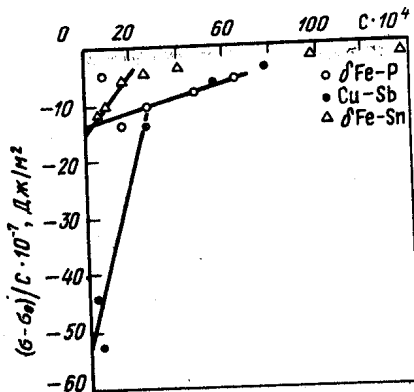


Рис. 10. Зависимость поверхностного натяжения границ зерен от состава в некоторых системах

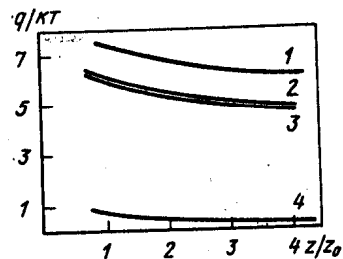


Рис. 11. Зависимость рассчитанной теплоты адсорбции на границах зерен в некоторых системах от параметра  $Z$ : 1 — Cu-Sb; 2 —  $\delta$ -железо — Sn; 3 —  $\delta$ -железо P; 4 — Cu-Au

рассматривать значения термодинамических характеристик граничного раствора при  $C \rightarrow 0$ ; в этом случае теплота "смешения"  $\epsilon^S$  и теплота адсорбции имеют вид:

$$\frac{\epsilon^S}{k} = \frac{\frac{\epsilon}{kT} (1 - 2\alpha\sigma') - \frac{1}{2} (\alpha\sigma'' - \alpha^2 (\sigma')^2)}{(1 - \alpha\sigma')^2}, \quad (106)$$

$$q = kT \ln(1 - \alpha\sigma'), \quad (107)$$

где  $\sigma' = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial C} \right) \Big|_{C=0}$ ;  $\sigma'' = \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial C^2} \right) \Big|_{C=0}$ ; где  $\epsilon$  — теплота "смешения" в объемном растворе.

Итак, для определения основных характеристик зернограничной фазы достаточно, кроме сведений о термодинамике объемного раствора и о параметре  $z$ , знать значения первой и второй производных поверхностного натяжения по концентрации примеси в точке  $C = 0$ .

На рис. 10 приведена зависимость поверхностного натяжения границ зерен от состава для системы  $\delta$ -железо — P, Cu-Sb,  $\delta$ -железо — Sn. На рис. 11 теплоты адсорбции и смешения как функции адсорбционной емкости границы  $Z$ . Приведенные уравнения и схема расчета достаточно универсальны, поэтому для сравнения приведены значения  $\epsilon^S$  и  $q$ , определенные для уже известной нам системы Cu-Au данным методом.

Подведем некоторые итоги. Мы видели, как "работает" изложенная схема термодинамического анализа адсорбции на границах зерен, как она позволяет получать количественные данные о взаимодействии атомов в граничном растворе из результатов макроскопических измерений. Однако сведения об адсорбционной емкости границы  $z$  могут быть получены только из прямых микроскопических экспериментов, так что здесь термодинамические и микроскопические исследования взаимно дополняют одно другое. Весьма заманчиво было бы извлечь сведения об адсорбционной емкости из модельных теорий границ зерен, однако в настоящее время сделать это еще не представляется возможным.

В системе с неограниченной растворимостью (Cu-Au) теплота адсорбции имеет относительно небольшую величину ( $\sim 0,05$  эВ), а теплота смешения в зернограничном растворе близка к объемной теплоте смешения ( $\sim -0,12$  эВ). В системах с узким интервалом растворимости теплота адсорбции велика ( $0,7-0,9$  эВ), вследствие чего граничный раствор перестает быть разбавленным при таких малых концентрациях, когда объемный раствор еще вполне можно считать разбавленным. Значения теплоты смешения в поверхностном растворе таких систем, напротив, оказываются при всех разумных значениях параметра  $Z$  малыми.

Значительным недостатком экспериментальных зависимостей яв-

яется "поликристалличность" их происхождения, усредненность по большому числу границ, в основном — границ общего типа. Для того чтобы установить связь между структурой и термодинамическими свойствами границ, необходимы исследования на одиночных границах определенного типа с определенными кристаллографическими характеристиками.

### 9. АДСОРБЦИЯ ВАКАНСИЙ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН

По определению, кристалл чистого вещества представляет собой одноконпонентную систему. Однако и в самом чистом кристалле всегда присутствует примесь (правда, весьма своеобразная) — вакансий. Малая концентрация равновесных вакансий  $C_v^0$  (даже при температуре плавления  $C_v^0 \sim 10^{-4}$ ), естественно, не может оказать существенного влияния на термодинамические свойства кристалла. Однако в границах зерен, благодаря адсорбции, концентрация вакансий, а следовательно, и связанные с ними термодинамические эффекты, могут быть значительно выше. При этом следует учесть особенности вакансий как примеси. Число вакансий  $N_v$ , в отличие от атомов примеси, определяется минимумом свободной энергии кристалла, а не задается извне. Поэтому, как и для равновесного излучения  $\partial G/\partial N_v = 0$  при постоянных температуре и давлении, а, поскольку  $(\partial G/\partial N_v)_{T,p} = \mu_v$  — химическому потенциалу вакансий, то в равновесии химический потенциал вакансий равен нулю. Для разбавленных растворов  $\mu_v = \mu_v^0 + kT \ln C_v$ , поскольку  $\mu_v(T, C_v^0) = 0$ , то  $\mu_v^0 = -kT \ln C_v^0$  и  $\mu_v = kT \ln(C_v/C_v^0)$ . Но тогда, в соответствии с (50), адсорбция равновесных вакансий не изменит термодинамических свойств границы. Положение меняется, когда концентрация вакансий в кристалле отличается от равновесной. Возможность такой ситуации много раз обсуждалась в литературе — поскольку зарождение и исчезновение вакансий происходит не в каждом узле кристаллической решетки, а требуется диффузии от источников или к стокам, в кристалле в течение длительного времени может сохраняться неравновесная концентрация вакансий [42]. Значительно быстрее произойдет перераспределение вакансий на малых расстояниях; поэтому можно получить кристалл, в котором установилось частичное термодинамическое равновесие между границей зерен или кристаллических фаз и объемом при неравновесной концентрации вакансий в нем (это справедливо лишь в том случае, когда граница, подобно матрице кристалла, является только "проводником" вакансий). В работе [42] рассмотрен именно такой случай — высокая концентрация (относительно равновесной, конечно) избыточных вакансий<sup>1</sup> и адсорбция их на границе зерен. Фи-

<sup>1</sup> Наиболее простой способ получения кристаллов с неравновесными вакансиями — резкое изменение температуры предварительно отожженного образца. В дальнейшем речь идет лишь об избыточных вакансиях потому, что в обычных условиях добиться устойчивого объема вакансиями (например, при резком повышении температуры) весьма затруднительно.

зическим результатом такой адсорбции может быть снижение поверхностного натяжения границ зерен, что существенно для анализа процессов рекристаллизации, образования новой фазы и т.д. Связь поверхностного натяжения с концентрацией вакансий определяется адсорбционным уравнением Гиббса, с одной стороны, и одной из рассмотренных ниже изотерм адсорбции, с другой. В случае адсорбции вакансий на внутренней границе раздела естественно считать, что в каждом адсорбционном месте может попасть не более, чем одна частица. В результате получим выражение, в котором левая часть — уравнение Гиббса для разбавленных растворов, а правая — изотерма Ленгмюра:

$$\frac{C_v}{kT} \frac{d\sigma}{dC_v} = \frac{z b C_v}{1 + b C_v} \quad (108)$$

Здесь  $C_v$  — концентрация вакансий;  $b = (C_v^0)/(C_v^0) = b_0 \exp(U/kT)$  — адсорбционная постоянная;  $(C_v^0)_{гр}$  и  $(C_v^0)_{об}$  — растворимость вакансий в границе и объеме, соответственно, т.е. равновесная концентрация вакансий в этих областях.

Уравнение (108) после интегрирования дает уравнение типа Шишковского:

$$\sigma - \sigma_0 = -z k T \ln \frac{1 + b C_v}{1 + b C_v^0} \quad (109)$$

где  $\sigma_0$ , по смыслу вывода, поверхностное натяжение границы, отвечающее равновесному состоянию.

Из выражения (109) следует, что любое повышение концентрации вакансий в образце сверх равновесного значения (сохраняющееся в течение времени, достаточного для установления равновесия граница — объем) вызывает уменьшение свободной энергии границы. Оценки, сделанные в работе [42], показывают, что пересыщение образца вакансиями в  $C_v/C_v^0 \approx 10^5$  раз (это отвечает закалке алюминиевого образца от 900°K) понижает свободную энергию  $\sigma$  границы на  $\sim 0,15$  Дж/м<sup>2</sup>.

Подобный подход к анализу влияния вакансий на поверхностные свойства дефектов применим не только к границам зерен, но и к границам фаз, дислокациям и т.д. Говоря о влиянии вакансий на поведение дефектов в твердом теле, обычно имеют в виду чисто кинетическую сторону явления — вакансии повышают скорость диффузионных процессов. Но, как видим, существует и термодинамический аспект — повышение концентрации вакансий снижает поверхностную энергию границы раздела. Это может оказаться существенным для многих процессов в кристаллах, в особенности, если анализируемое явление включает в себя стадию зародышеобразования — понижение энергии поверхности экспоненциально увеличивает вероятность образования зародыша.

## 10. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АДсорбЦИИ

Термодинамическое описание границ зерен основано на опыте, на анализе экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения от давления и концентрации компонентов в растворе. Напротив, статистический анализ требует привлечения модельных представлений.

Статистическими методами решаются в основном задачи двух типов. В первых речь идет о виде изотермы адсорбции, т.е. о связи между долей заполнения границы или концентрацией примеси в границе и ее же концентрацией в объеме. При этом обычно (и без должного критического анализа) используются изотермы адсорбции, ранее полученные для свободной поверхности — межфазной поверхности раздела между конденсированной средой (твердое тело, жидкость) и газом. В задачах второго типа обсуждается вопрос о ширине зоны пограничной адсорбции, т.е. области, в которой концентрация примеси отлична от объемного значения, и распределении элементов в этой зоне.

Последовательный статистический анализ изотерм пограничной адсорбции дан в работе [43].

Рассмотрим равновесие в системе объемный раствор — поверхностный (внутренняя поверхность, конкретно — граница зерен). Ограничимся бинарными растворами.

Применим статистическую схему расчета энергии Гиббса  $G$ , использующую каноническое распределение Гиббса:

$$G = -k T \ln Z. \quad (110)$$

Так как  $Z$  (системы)  $Z$  (объемного раствора)  $Z$  (поверхностного раствора), то

$$Z = W Z_1^{n_1} Z_2^{n_2} W_X (Z'_X)^{n'_X} (Z''_X)^{n''_X} \exp(-n'_X U_1/k T) \exp(-n''_X U_2/k T) \dots \quad (111)$$

Здесь  $Z$  — статистическая сумма состояний системы;  $Z_1$  и  $Z_2$  — статистические суммы для одного атома 1-го и 2-го компонентов объемного раствора;  $Z'_X$  и  $Z''_X$  — то же для поверхностного раствора;  $n_1$  и  $n_2$ ,  $n'_X$  и  $n''_X$  — число атомов первого и второго сорта соответственно в объемном и поверхностном растворах;  $W$  и  $W_X$  — соответствующие перестановочные (конфигурационные) вероятности;  $U_1$  и  $U_2$  — теплоты переноса атомов первого и второго сорта из объемного раствора в поверхностный.

Равновесному распределению примеси (атомов второго сорта) между объемным и поверхностным растворами соответствует минимум энергии Гиббса системы, т.е. равенство нулю соответствующей частной производной или равенство химических потенциалов атомов второго компонента в обоих растворах. Этот минимум находят при условии постоянства числа атомов первого сорта ("равновесия"), или числа мест.

Из изложенного выше следует, что при статистическом выводе изотерм адсорбции теоретически представляется довольно большая свобода выбора.

Во-первых, она связана с выбором постоянных величин при определении химического потенциала. Обсудим возможные альтернативы более подробно.

Пусть  $g_1$  и  $g_2$  — число мест для атомов первого и второго сорта в объемном растворе. Если атомы образуют неупорядоченный твердый раствор замещения, то  $g_1$  и  $g_2$  неотличимы; в таком растворе общее число мест  $g = g_1 + g_2$ , именно оно фигурирует в статистических расчетах для атомов как первого, так и второго сорта. Однако, если атомы образуют твердый раствор внедрения (или упорядоченный твердый раствор замещения), то  $g_1$  и  $g_2$  входят раздельно. Оговорим сразу, что мы не будем рассматривать упорядоченные твердые растворы замещения.

Пусть  $g'_X$  и  $g''_X$  — число мест для атомов первого и второго сорта в поверхностном растворе. По-прежнему для неупорядоченных твердых растворов замещения в расчетах фигурирует только  $g_X = g'_X + g''_X$ .

0002

Примем как первый постулат, что число мест в поверхностном растворе всегда постоянно, т.е.  $g'_X + g''_X = \text{const}$ .

Заметим, что для объемного раствора это не обязательно так. Например, если в зерне (объеме) компоненты образуют раствор замещения, а в границе зерна (поверхностном растворе) — внедрения, то возможен несокомпенсированный переход атомов примеси из зерна на границу. Тогда в объемном растворе должны появиться пустые узлы. Примем, однако, как второй постулат, что в объеме имеется равновесная концентрация вакансий ( $n_v \equiv n_v^0$ ), тогда лишние узлы исчезнут и  $g \neq \text{const}$  (допустим, что  $n_v^0$  не зависит от концентрации примеси в растворе).

Если пренебречь испарением и другими эффектами, приводящими к несохранению вещества в растворе, то можно принять, как третий постулат, что всегда соблюдаются условия:

$$n_1 + n'_X = \text{const};$$

$$n_2 + n''_X = \text{const}.$$

С учетом принятых постулатов данная ситуация целиком определяется аттестацией объемного и поверхностного растворов: замещения или внедрения.

Если и в зерне, и в границе возникают неупорядоченные твердые растворы замещения, то справедливы условия:  $n_1 + n_2 = n = \text{const}$  и  $n'_X + n''_X = n_X = \text{const}$ , т.е. несокомпенсированного перехода из объемного раствора в поверхностный нет (если атомы примеси переходят в границу, то на их место в зерно приходят атомы растворителя).

Отметим также, что в этом случае  $g = n_1 + n_2 + n_v$ . Подчеркнем, что нет условий  $n_1 = \text{const}$  или  $n'_X = \text{const}$ , обычно принимаемых (по Льюису) при определении химического потенциала в растворах.

Если в объеме возникает твердый раствор замещения, а поверхностный раствор является твердым раствором внедрения, то возможен, как отмечалось выше, несокомпенсированный переход атомов примеси и справедливы условия:  $n_1 = \text{const}$  и  $n'_X = \text{const}$ , т.е. атомы первого сорта занимают все узлы соответствующих решеток и могут только меняться местами между собой.

Наконец, если оба раствора являются растворами внедрения, то постоянным является только число мест:  $g_1, g_2, g'_X$  и  $g''_X$ .

Таким образом, можно рассмотреть следующие четыре ситуации.

1. Как объемный, так и поверхностный растворы являются неупорядоченными твердыми растворами замещения:  $g = \text{const}$ ,  $g_X = \text{const}$ . Кроме того,  $n_1 + n_2 = n = \text{const}$  и  $n'_X + n''_X = n_X = \text{const}$ .
2. В зерне — твердый раствор замещения, в границе — внедрения:  $n_1 = \text{const}$ ,  $n'_X = \text{const}$ . Кроме того,  $g'_X = \text{const}$ ,  $g''_X = \text{const}$ .
3. Оба раствора являются твердыми растворами внедрения:  $g_1 = \text{const}$ ,  $g_X = \text{const}$ ,  $g'_X = \text{const}$ ,  $g''_X = \text{const}$ .
4. В зерне примесь образует твердый раствор внедрения, а в границе — замещения.

Мы ограничимся рассмотрением, как наиболее вероятных, первых двух ситуаций, но даже при таком ограничении разнообразие возможностей намного превосходит то, которое возникает при адсорбции на поверхности раздела твердое тело — газ.

Вернемся к обсуждаемому вопросу о вариациях статистических моделей, используемых при выводе изотерм адсорбции.

Свобода выбора связана также с перестановочной вероятностью. В принципе для каждой из рассматриваемых подсистем (объемный раствор, поверхностный раствор) возможны три ситуации. Первая, когда число частиц примеси намного меньше числа мест, т.е.  $n \ll g$ , следовательно, либо  $C = n_1/g \ll 1$  (объемный раствор — разбавленный), либо  $\theta = n_X/g_X \ll 1$  (поверхностный раствор — разбавлен-

ный). Тогда перестановочную вероятность можно записать по аналогии с тем, как ее записывают в распределении Больцмана:

$$W = g^n / n! \quad (112)$$

Для раствора произвольной концентрации возможны еще два варианта. Второй, когда в каждое место в объемном и поверхностном растворах может попасть не более чем одна частица второго сорта ( $n < g$ ) — это аналог распределения Ферми — Дирака; в этом случае  $C, \theta < 1$  и

$$W = g! / n! (g - n)! \quad (113)$$

Наконец, третий, когда в каждое место может попасть неограниченное число частиц; это — аналог распределения Бозе — Эйнштейна:

$$W = (g + n) g! / n! \quad (114)$$

Учитывая, что все три варианта могут в принципе существовать как для объемного, так и для поверхностного растворов, мы видим, что разнообразие ситуаций немного превосходит случай адсорбции на поверхности твердое тело — газ даже при ограничении числа адсорбционных мест ( $g = \text{const}$ ), без учета неоднородности поверхности ( $U = \text{const}$ ) и взаимодействия атомов примеси между собой.

Перестановочная вероятность учитывает общее число состояний в данной фазе (объемный раствор, поверхностный раствор). Если в фазе имеются различные типы мест, кроме различных сортов атомов (ситуация — типичная для упорядоченных растворов), то это необходимо учитывать дополнительно. Например, при наличии различных мест типа  $\alpha$  и  $\beta$  следует вводить число атомов первого сорта на местах сорта  $\alpha - n_1^\alpha$  и т.д. и писать перестановочную вероятность в виде

$$\frac{(n_1^\alpha + n_2^\alpha)!}{n_1^\alpha! n_2^\alpha!} \frac{(n_1^\beta + n_2^\beta)!}{n_1^\beta! n_2^\beta!} \quad (115)$$

вместо  $(n_1 + n_2)! / n_1! n_2!$ .

В качестве примера выведем изотерму адсорбции для случая, когда оба раствора являются разбавленными неупорядоченными твердыми растворами замещения. Примем, что  $U_1 = 0$ , а  $U_2 = U$ . Тогда

$$Z = \frac{g^{n_2}}{n_2!} (Z_1)^{n_1} (Z_2)^{n_2} \frac{g_x^{n_x}}{n_x!} (Z'_x)^{n'_x} (Z''_x)^{n''_x} \exp\left(\frac{n''_x U}{kT}\right) \quad (116)$$

Поскольку  $n_1 + n'_x = \text{const}$ ,  $n_1 + n''_x = \text{const}$  и  $n_1 + n_2 = g = \text{const}$ , то  $\partial/\partial n_2 = -\partial/\partial n'_x = -\partial/\partial n_1 = \partial/\partial n''_x$ . Поэтому с учетом формулы Стирлинга

$$\begin{aligned} (\partial \ln Z / \partial n_2)_{g, g_x} = \text{const} &= \ln g - \ln n_2 - \ln Z_1 + \\ + \ln Z_2 - \ln g_x + \ln n''_x + \ln Z''_x - \ln Z'_x - U/kT &= 0. \end{aligned}$$

$$\text{Введем } C = n_2/g, \theta = n''_x/g_x \text{ и } b = Z_1 Z''_x \exp(U/kT) / (Z_2 Z'_x) \text{ и найдем } \theta = bC. \quad (117)$$

Мы получили изотерму Генри. Аналогичный вид имеет изотерма, если предположить, что на поверхности образуется разбавленный твердый раствор внедрения, для которого  $\theta = n''_x/g_x$ .

В этом случае  $\theta = b'C$ , где  $b' = Z''_x \exp(U/kT) Z_2 = b'_0 \exp(U/kT)$ .

Заметим, что раскрывая выражения для  $Z_1, Z_2, Z'_x$  и  $Z''_x$ , по-видимому, можно связать предэкспоненциальные множители  $b_0$  и  $b'_0$  с характеристиками части системы.

Вторая группа изотерм получается, если отказаться от требования разбавленности и принять, что в поверхностном растворе каждое место может занять не более чем одна частица. В этом случае изотерма имеет вид

$$\theta = \frac{bC}{1 - C + bC} \quad (118)$$

или, если объемный раствор — разбавленный,

$$\theta = \frac{bC}{1 + bC} \quad (119)$$

Этот результат совпадает с изотермой Лангмюра или Жуховицкого. Позднее изотерма (119) была получена Мак Лином. При  $C < 1$  и  $bC < 1$  оба уравнения переходят в закон Генри.

Коэффициент  $b$ , пропорциональный  $\exp(U/kT)$ , фактически содержит растворимость, точнее отношение растворимостей примеси в границе и в зерне ( $C'_0/C_0$ ). Действительно, теплота адсорбции или теплота перевода атома примеси из объема на границу  $U$  равна разности теплот его растворения в объеме  $q$  и в границе  $q_x$ , если за ноль отсчета принять энергию (теплосодержание) атома примеси в той фазе, с которой оба наши раствора находятся в равновесии (например, в газовой фазе). Таким образом,

$$C'_0/C_0 \sim \exp[(q - q_x)/kT] \sim \exp(U/kT) \sim b.$$

Фактически тот же результат получен Мак Лином, так как у него  $U = E - e$ , где  $E$  — энергия растворения в первоначально неискаженных узлах (т.е. в объеме), а  $e$  — первоначально искаженных, которые сосредоточены у границ зерен.

Последняя группа изотерм адсорбции получается, когда в каждое адсорбционное место в поверхностном растворе может попасть неограниченное число частиц. Если объемный раствор разбавленный, то

$$\theta = bC / (1 - bC). \quad (120)$$

Если же этого ограничения нет, то

$$\theta = bC / (1 - C - bC). \quad (121)$$

Если принято, что  $\Gamma_f$  соответствует одному кратному заполнению всех адсорбционных мест, то в рассматриваемом случае может быть  $\Gamma > \Gamma_f$ , а следовательно,  $\theta > 1$  и даже при определенных условиях  $\theta \rightarrow \infty$ . Выражения (120), (121) представляют собой аналог изотермы полислойной адсорбции, только не в варианте БЭТ, где были введены две теплоты (теплота адсорбции в первом от поверхности слое и теплота адсорбции в любом слое, начиная со второго, равна теплоте конденсации), а в варианте с одной теплотой адсорбции для всех слоев, рассмотренном Лангмюром (1918 г.). Результат Лангмюра был получен кинетическим путем для адсорбции на внешней поверхности из газовой фазы и имел вид  $\theta = bp / (1 - bp)$ .

Очевидно,  $b = p_0^{-1}$ , где  $p_0$  — давление насыщенного пара. При  $p \rightarrow p_0$ ,  $\theta$  и  $\Gamma \rightarrow \infty$ , происходит конденсация.

Аналогичная изотерма для случая, когда на поверхности возникает твердый раствор внедрения, имеет вид

$$\theta = b'C / (1 - b'C). \quad (122)$$

Интересно обсудить физический смысл ограничений, возникающих при использовании изотерм (121) и (122). Легко видеть, что кривая  $\theta(C)$  претерпевает разрыв: при  $C^* = (1 + b)^{-1}$  или  $(b')^{-1}$   $\theta$  обращается в  $\infty$ , а при  $C > C^*$  изменяется от  $-\infty$  до  $-1$  при  $C \rightarrow 1$  (или  $b'C > 1$ ). Таким образом, концентрация в объеме не может превосходить некоторого критического значения  $C^*$ ; в противном случае изотерма адсорбции теряет физический смысл ( $\theta < 0$ ); речь, следовательно, идет о каком-то другом явлении. Кажется очевидным, что это явление — выделение фазы ( $\theta \rightarrow \infty$ ) и что критическое значение концентрации соответствует растворимости примеси в объемном растворе, находящемся в равновесии с фазой, выделяющейся на границе (в поверхностном растворе).

При нулевой теплоте адсорбции ( $U = 0$ ;  $b = b_0$ )  $C^* = (1 + b_0)^{-1}$ ; чем больше

теплота адсорбции ( $U > 0$ ), тем меньше растворимость. Напротив, если примесь горючобна ( $U < 0$ ), то  $C^* \rightarrow 1$ .

Легко также видеть, что поскольку  $b \approx C'_0/C_0$ , то условие  $C^* < (1+b)^{-1}$  эквивалентно условию  $C_0 + C'_0 < 1$ , т.е. в зависимости от теплоты адсорбции меняется только константа равновесного распределения примеси между объемом и границей.

До сих пор мы учитывали степени свободы, связанные с выбором типа объемного и поверхностного растворов (замещения или внедрения, характер энтропийной ситуации). При этом предполагалось, что граница зерен однородна ( $U = \text{const}$ ) и атомы примеси не взаимодействуют между собой. Дальнейшие шаги, как и в теории адсорбции на внешней поверхности, могут быть связаны с учетом любого из этих эффектов. Заметим, что для адсорбции из твердого раствора на границу зерна они играют, вероятно, более существенную роль, чем при адсорбции из газовой фазы.

При учете взаимодействия частиц адсорбата между собой в общем случае трудно записать выражения для перестановочных вероятностей с учетом ближнего порядка. Поэтому задача решается легко только в модели регулярных растворов (приближение Брэга — Уильямса), когда вводят теплоту смешения ( $\Delta = \epsilon_{12} - 1/2(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$ ,  $\epsilon_{jk}$  — энергии парного взаимодействия частиц  $j$ -того и  $k$ -того компонентов), но распределение частиц по-прежнему считают случайным. Тогда выражение для суммы состояний можно получить, если всю правую часть выражения (111) умножить на  $\exp[-Z \Delta (n_x^*)^2 / 2 g_x k T]$ . В написанном множителе  $Z$  — координационное число. После дифференцирования получим, например, вместо изотермы  $\theta = bC/(1+bC)$

$$\theta = \frac{bC \exp(-\alpha\theta)}{1 + bC \exp(-\alpha\theta)} \quad (123)$$

Выражение (123) является изотермой Фрумкина. В этом выражении  $\alpha = Z \Delta / k T$ . Очевидно, при  $|\epsilon_{12}| > \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2}$  теплота смешения  $\Delta < 0$  и  $\alpha < 0$ . Тогда при больших  $|\Delta| > k T \theta \rightarrow 1$ ; взаимодействие приводит к насыщению. Напротив, при  $\Delta > 0$  и  $\alpha > 0$  насыщение не достигается.

Анализ выражения (123) показывает, что при температурах ниже критической ( $T_{кр}$ ) на изотерме адсорбции существует скачок, исчезающий при  $\theta_{кр} = 1/2$  или  $T_{кр} = Z \Delta / 2k$ .

Аналогичным образом вместо изотермы  $\theta = bC/(1 - C + bC)$  можно получить изотерму

$$\theta = \frac{bC \exp(-\alpha\theta)}{1 - C + bC \exp(-\alpha\theta)} \quad (124)$$

являющуюся развитием изотермы Фрумкина и справедливую во всей области концентраций.

Для вывода изотермы полислоистой адсорбции, а также адсорбции на неоднородной поверхности рационально рассмотреть процесс обмена частицами между поверхностным раствором (подсистемой) и объемным раствором (термостатом) с помощью большого канонического распределения Гиббса. При таком подходе среднее число частиц примеси в растворе

$$n_x = \lambda \left( \frac{\partial \ln \bar{Z}}{\partial \lambda} \right)_{T, V} \quad (125)$$

где  $\bar{Z} = \sum \lambda^n Z_{nx}$  — большая статистическая сумма.

В написанном выражении суммирование производится по всем возможным состояниям, отличающимся различным числом частиц;  $Z_{nx}$  — статистическая сумма состояний (в том смысле, как мы ее употребляли раньше) для  $n$  частиц

в поверхностном растворе;  $\lambda$  — термодинамическая активность. По определению  $\lambda = \exp(\mu/kT)$ , где  $\mu$  — химический потенциал частицы в объемном растворе.

Таким образом, расчет сводится к написанию большой статистической суммы для различных, интересующих нас ситуаций.

1. При обычной лангмюровской адсорбции в поверхностном растворе имеются состояния, содержащие ноль частиц, или одну частицу. Тогда для первой частицы большая сумма равна  $1 + \lambda Z_{1x}$ , для второй — также  $1 + \lambda Z_{1x}$ , а для  $g_x$  адсорбированных частиц

$$\bar{Z} = (1 + \lambda Z_{1x})^{g_x} \quad (126)$$

Здесь  $Z_{1x}$  совпадает с введенной выше статистической суммой для одного атома в поверхностном растворе  $Z_x$ .

Используя уравнения (125) и (126), получим обычную лангмюровскую изотерму  $\theta = bC/(1+bC)$  для разбавленного раствора или  $\theta = bC/(1 - C + bC)$  для всей области концентраций.

При описании адсорбции на неоднородной поверхности необходимо задаться зависимостью теплоты адсорбции от "номера места"  $d U/d \Gamma$ . В варианте, когда теплота адсорбции принимает дискретные значения  $U_1, U_2, \dots, U_l$  можно ввести набор  $b_j \approx \exp(U_j/kT)$ , тогда

$$\theta = \sum_j \alpha_j \frac{b_j C}{1 + b_j C} \quad (127)$$

Здесь  $\alpha_j$  — доля мест с теплотой адсорбции  $U_j$ . Очевидно,  $\sum \alpha_j = 1$ .

В варианте Темкина (адсорбция на однородно-неоднородной поверхности;  $d U/d \Gamma = \text{const}$ ):

$$\theta = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{1 + b_{\max} C}{1 + b_{\min} C} \quad (128)$$

где  $b_{\max} \sim \exp(U_{\max}/kT)$ ;  $b_{\min} \sim \exp(U_{\min}/kT)$ ;  $\gamma = (U_{\max} - U_{\min})/kT$ ;  $U_{\max}$ ,  $U_{\min}$  — наибольшее и наименьшее значения теплоты адсорбции.

Для описания адсорбции на границе модели неоднородной поверхности несомненно представляют интерес.

2. В случае полислоистой адсорбции следует принять, что существуют состояния, содержащие 0, 1, 2, ...,  $n$  частиц. Подчеркнем, что для внутренней адсорбции, по-видимому, более существенным является случай, когда общее число слоев  $n$  ограничено.

Необходимо заметить, что модель, положенная в основу теории полислоистой адсорбции БЭТ, исходит из того, что на поверхности имеются одновременно и свободные узлы, и узлы, которые заняты одной, двумя и т.д. частицами, и что поддерживается динамическое равновесие между слоями. Такая модель принципиально неприменима для описания адсорбции примесей на границе зерна, если примесь образует в объеме твердый раствор замещения. В этом случае атомы примеси и растворителя занимают одни и те же места и все слои ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) заполнены, соответственно все  $\theta$  (доля свободных мест в  $i$ -том слое) равны нулю, кроме последнего слоя, для которого  $\theta_n = 1$ . Однако для твердых растворов внедрения, в которых атомы примеси занимают "свои" места, отличные от положений атомов растворителя, это описание, по-видимому, подходит.

В соответствии с принятыми для описания внешней адсорбции представлениями (Лангмюр, БЭТ), будем отличать состояния, когда частица находится в первом слое ( $Z_{1x}$ ) или во втором ( $Z_{2x}$ ), третьем ( $Z_{3x}$ ) и т.д., причем все последующие за первым между собой неразличимы, т.е.  $Z_{1x} = \alpha Z_{2x}$ , где

$$\alpha = \exp(U_1/kT), \text{ а } Z_{2x} = Z_{3x} = \dots = Z_{nx}$$



Тогда

$$\bar{Z} = (1 + \lambda Z_{1x} + \lambda^2 Z_{1x} Z_{2x} + \lambda^3 Z_{1x} Z_{2x} Z_{3x} + \dots)^{\theta_x} \quad (129)$$

или при сделанных предположениях

$$\bar{Z} = (1 + \lambda \alpha Z_{2x} + \lambda^2 \alpha Z_{2x}^2 + \lambda^3 \alpha Z_{2x}^3 + \dots)^{\theta_x} = \left\{ 1 + \lambda \alpha Z_{2x} \frac{(\lambda Z_{2x})^{n-1} - 1}{\lambda Z_{2x} - 1} \right\} \quad (130)$$

Здесь, как и в предыдущем случае,

$$\lambda Z_{1x} = \lambda \alpha Z_x = bC, \quad \lambda Z_{2x} = b'C,$$

где  $b = \exp(U/kT) = C_0/C_0$  и  $b' = C_0^{-1}$ .  
Окончательно имеем

$$\frac{n_x}{\theta_x} = bC \frac{n(b'C)^{n-1} + (n-1)(b'C)^{n-2} + \dots + 2b'C + 1}{1 + bC[(b'C)^{n-1} + (b'C)^{n-2} + \dots + b'C + 1]} \quad (131)$$

Здесь также можно ввести вместо  $bC$  дробь  $bC/(1-C)$  или  $bC/(C_0 - C)$ , чтобы выражение (131) описывало всю область концентраций.

В частном случае ( $n=1$ ) уравнение (131) совпадает с изотермой Лангмюра. В другом частном случае ( $n=2$ )

$$\frac{n_x}{\theta_x} = bC \frac{2b'C + 1}{1 + bC(b'C + 1)} \quad (132)$$

Наконец, в частном случае  $n \rightarrow \infty$  получим изотерму БЭТ,

$$\frac{n_x}{\theta_x} = \frac{bC}{(1 - b'C)(1 + bC - b'C)} \quad (133)$$

Проведенный анализ показал, что существует большое число ситуаций, которые могут быть реализованы при адсорбции из твердого раствора на внутренней поверхности раздела, и позволил написать соответствующие изотермы. Опыт в этом смысле пока слабо поддерживает теорию, однако, как показывают данные, приведенные в обзоре [44], можно считать, что начало положено.

Уже отмечалось [33], что определенное в немногих известных экспериментах значение предельной адсорбции ( $\Gamma_f$ ) было порядка емкости монослоя (около  $10^{15}$  ат/см<sup>2</sup>) или несколько меньше. По-видимому, в случае адсорбции на границах зерен нет принципиальных ограничений ни для того, чтобы значение  $\Gamma_f$  превышало  $10^{15}$  ат/см<sup>2</sup>, ни для того, чтобы оно было существенно меньше. Тем более, что термин "емкость монослоя" в случае внутренней поверхности, в отличие от внешней, не имеет ясного физического смысла.

В работе [39] рассмотрена сегрегация Sn на границах зерен в  $\alpha$ -железе, предельное значение адсорбции на границе зерна при 4 %-ном содержании Sn в объемном растворе соответствовало, по-видимому, емкости нескольких монослоев. В обзоре [44] те же авторы отметили, что этот случай не единственный.

Представляет интерес проверка предположения о зависимости  $\Gamma_f$  от кристаллографических характеристик (степени совершенства) границы. Можно ожидать, что для "особых" границ  $\Gamma_f$  окажется намного меньше, чем для границ общего типа. Для выяснения ответа требуются эксперименты на бикристаллах с аттестованной в структурном (а желательнее и в химическом) отношении границей.

Отмечалось также [33], что экспериментальные результаты по зависимости  $\theta(C)$  удается спрямить в координатах Лангмюра вплоть до  $\theta = 0,95$ , если  $\theta = \Gamma/\Gamma_f$ . В случае полимолекулярной адсорбции на внешней поверхности спрямление  $\Gamma(C)$  с постоянным  $b$  в лангмюровских координатах наблюдается только

до степеней заполнения  $\theta = 0,4 + 0,5$ . Поэтому факт спрямления до  $\theta = 0,95$ , по-видимому, говорит в пользу представлений о мономолекулярной адсорбции, либо полимолекулярной, но с заполнением ограниченного числа слоев.

Следует подчеркнуть, что для внутренней задачи "бесконечную" адсорбцию в духе БЭТ трудно осмыслить физически. Нам кажется, что для описания адсорбции на границах зерен могут оказаться полезными изотермы типа полислоистой адсорбции с ограниченным числом слоев — уравнение (131). Возникающий на этой стадии "предвыделения" раствор еще не представляет собой фазу и поэтому может быть описан в терминах адсорбции. Как справедливо отмечено в обзоре [44], отличие этого полислоистого адсорбата от БЭТ-го на внешней поверхности в том, что в нем атомы примеси перемешаны с атомами матрицы, а на внешней поверхности — с вакансиями.

В рассматриваемой ситуации большое значение приобретает взаимодействие атомов адсорбата между собой. Известно, что учет этого взаимодействия приводит к изотермам типа Фрумкина или Фаулера (уравнения 123 и 124). В обзоре [44] обсуждаются экспериментальные результаты [45] по внутренней адсорбции Se и Te в железе при 800 °С и высказано предположение, что они более всего соответствуют изотерме Фаулера с теплотой смешения 0,23 (Te) и 0,36 эВ/атом (Se).

Возникает вопрос, почему же выделение фазы чаще происходит на границах зерен, а не в объеме, где энергия взаимодействия атомов имеет то же значение? По-видимому образование зародыша фазы (группы атомов, кластера) на границе облегчено энергетически (теплота адсорбции) и связано с меньшими энтропийными потерями. При таком подходе опять возникает проблема связи со структурой, степенью совершенства границ.

Возвращаясь в этой связи к анализу изотерм, дающих "бесконечную" адсорбцию, отметим, что преимущественное зарождение фаз будет, вероятно, происходить у тех границ, для которых растворимость (границная) больше, и будет тем вероятнее, чем ближе  $C_0$  к единице. Вот почему, наверно, на "особых" или близких к ним границах (например, полигонизованных), как правило, зарождения фаз не наблюдается.

Задачи второго типа (см. с. 50) решаются по типу теории регулярных растворов с упорядочением. Однако к энергии смешения добавляется теплота адсорбции — энергия взаимодействия с подложкой. Свободная энергия системы минимизируется [46] при постоянном числе атомов данного компонента. Приведем результаты решения такой задачи в работе [47] для бинарного раствора в модели Брегга — Уильямса.

В совершенном растворе, когда теплота смешения  $\Delta$  равна нулю, изменение концентрации наблюдается только в первом слое. В растворах, близких к совершенным ( $|\alpha| < 1$ ),  $\alpha = Z \Delta/kT$ , где  $\Delta = \epsilon_{12} - 0,5(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$ ;  $\epsilon_{jk}$  — энергии парного взаимодействия атомов  $j$ -того и  $k$ -того сортов;  $Z$  — координационное число;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура, изменяется состав двух — трех следующих слоев. При  $\alpha > 0$  концентрация затухает монотонно; при  $\alpha < 0$  разница между  $x_i$ -атомной долей компонента  $A$  в  $i$ -том слое от подложки и концентрацией  $C_A$  — знакопеременная и затухание носит осциллирующий характер.

Наибольший интерес представляет анализ численных решений для случаев, связанных с сильным отклонением в объемном растворе от идеальности и большой теплотой адсорбции. Заметим, что условия устойчивости раствора ограничивают разрешенный диапазон изменений  $\alpha$ ; в работе [47]  $-6 < \alpha < 2$ . Для описания теплоты адсорбции введем в соответствии с [47] параметр  $\beta$ :

$$\beta = \frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{kT} + \frac{\nu'Z}{kT} (\epsilon_{AB} - \epsilon_{BB}) \quad (134)$$

Здесь и ниже  $\epsilon_B$  и  $\epsilon_A$  — энергии взаимодействия с подложкой атомов  $B$  и  $A$

(в первом слое);  $Z_v$  — число соседей атома сорта  $A$  в той же плоскости, где он находится, а  $Z_v'$  — выше и ниже.

На рис. 12 приведены результаты численного моделирования (зависимость  $x_i$  от номера слоя) распределения компонента  $A$  в адсорбционной зоне для  $\beta = 10$ ,  $\nu = 1/3$  [плоскость (100) в г.ц.к. решетке],  $C = 0,5$  и разных  $\alpha$ . Поскольку  $\beta = 10$  (большая теплота адсорбции), первый слой состоит практически из  $A$  ( $x_1 = 1$ ).

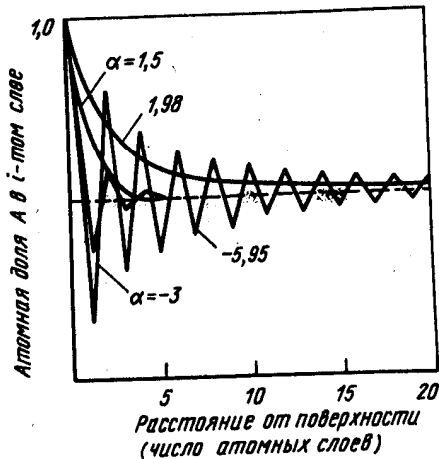


Рис. 12. Распределение примеси в зоне приграничной адсорбции. Результаты численного моделирования [47]. Обозначения см. в тексте

Как было отмечено выше, для небольших (по модулю)  $\alpha$  отклонение состава от объемного сосредоточено в двух — трех слоях, причем при  $\alpha > 0$  — изменение монотонно, а при  $\alpha < 0$  — осциллирующее.

Приближение к границам области устойчивости меняет ситуацию. При  $\alpha = -5,95$  и  $\alpha = 1,95$  адсорбционная зона, состав которой отличен от объемного, захватывает 10—15 слоев.

## 11. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН

Исторически первым таким переходом, существование которого искали экспериментально и обсуждали теоретически, стало зернограничное плавление [35]. Под этим термином понимается плавление самой границы зерен при условиях, когда объем кристалла находится в твердом состоянии. Иногда с зернограничным плавлением смешивают понижение температуры плавления поликристалла, обусловленное наличием межзеренных границ. Здесь полная аналогия с температурой плавления малых частиц, которая тем ниже (при прочих равных условиях), чем меньше радиус частицы. Действительно, пусть средний размер зерен поликристалла  $V$ , тогда поверхность одного зерна  $k V^{2/3}$  ( $k$  — коэффициент формы), а свободные энергии поликристалла и жидкой капли объемом  $V_0$  равны  $F_T$  и  $F_J$  соответственно:

$$F_T = f_T V_0 + \sigma k V^{2/3} \frac{V_0}{V} = f_T V_0 + \frac{\sigma k V_0}{V^{1/3}}, \quad (135)$$

$$F_J = f_J V_0. \quad (136)$$

Откуда

$$f_J - f_T = \sigma k V_0 / V^{1/3}. \quad (137)$$

Здесь  $f_T$ ,  $f_J$  — удельные объемные свободные энергии вещества в твердом и жидком состоянии;  $\sigma$  — поверхностное натяжение границ зерен (изменением объема при плавлении пренебрегаем, равно как и энергией свободной поверхности кристалла и жидкости по сравнению с энергией межзеренных границ).

Разлагая  $f_J - f_T$  в ряд по степеням  $\Delta T = T_{пл} - T$  вблизи точки плавления  $T_{пл}$ , имеем:

$$\Delta T = \sigma k T_{пл} / L V^{1/3}, \quad (138)$$

где  $L$  — скрытая теплота плавления, что для поликристалла с микронным размером зерен дает понижение температуры примерно на один градус.

Шьюмон сделал вывод о невозможности плавления границы зерен при температуре, отличной от температуры плавления кристалла. Вот, вкратце, ход его рассуждений. Граница — это самостоятельная фаза, находящаяся в равновесии с объемом. Химический потенциал  $\mu_i^S$  атомов в границе равен химическому потенциалу  $\mu_i$  атомов в объеме кристалла. Поскольку точка плавления определяется равенством химических потенциалов атомов в объеме кристалла и в жидкости, точка плавления границы будет совпадать с точкой плавления кристалла. Другими словами, плавление границы, как явление, невозможно. Равновесные эффекты — сегрегация примеси по границам, отличная от объемной концентрация точечных дефектов и т.д. — не могут изменить этот вывод.

Результат Шьюмона представляется странным Ли. И вот на каком основании. Как известно, граница зерен энергетически насыщенный участок кристалла. Поэтому температура плавления такого "деформированного" кристалла должна быть ниже, чем у материала, составляющего объем зерен. Для иллюстрации этого положения Ли рассмотрел термодинамический цикл 1—5, конечным результатом которого является жидкая фаза 5. С одной стороны к ней приходят плавлением совершенного кристалла (1—2), а с другой — границы зерен (1, 3, 4, 5, 2):

1. Совершенная решетка в твердом состоянии при  $T_{пл}$ ;  $\Delta G = 0$
2. Жидкая фаза при  $T_{пл}$



Охлаждение на  $\Delta T = T_{пл} - T_0$ ;  
 $\Delta G_1 = S_{ТВ} \Delta T$

3. Совершенная решетка в твердом состоянии при  $T_0$ ;  $\Delta G_2 = \Delta G_{деф}$

4. Граница в твердом состоянии при  $T_0$ ;  $\Delta G_3 = 0$

5. Жидкая фаза при  $T_0$ . Нагрев на  $\Delta T$ ;  $\Delta G_4 = -S_{ж} \Delta T$

Здесь  $T_{пл}$  — температура плавления зерна, а  $T_0$  — границы,  $S_{ТВ}$  и  $S_{ж}$  — энтропия твердой и жидкой фаз, соответственно.

Поскольку

$$\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 = 0, \quad (139)$$

то понижение температуры плавления

$$\Delta T_{пл} = \Delta G_{деф} / (S_{ж} - S_{ТВ}). \quad (140)$$

Тем не менее, вопрос, поставленный Шьюмоном, остался без ответа: если граница зерен находится в равновесии с объемом кристалла, то переход ее в жидкую фазу ниже температуры плавления кристалла означает, что при этой температуре ( $T_0$ ) кристалл находится в равновесии с собственным расплавом. Но при температуре  $T = T_0 < T_{пл}$   $\mu_i^ж > \mu_i^{ТВ}$ . Как же это возможно?

Вывод уравнений с помощью метода термодинамических циклов требует большой осторожности: один из учеников Гиббса рассказывает, как Гиббс запутался при разборе цикла Карно. При наложенных условиях — граница постоянного объема создается упругой деформацией совершенного кристалла — равновесие возможно, если химические потенциалы атомов в объеме и границе равны

$$\mu^S(\rho^S, T) = \mu(\rho, T). \quad (141)$$

При этом давление в объеме кристалла не равно давлению в границе зерен: действительно, "удержать" сдеформированный кристалл можно, только приложив к нему некоторое давление. Зерна в нашей схеме играют по отношению к границе роль источника давления:  $p^S = p + p_0$  (вещество в границе растянуто, поэтому  $p_0 < 0$ ). Равновесие не нарушится, если убрать одно из зерен, заменив его соответствующим давлением  $p$ :

$$p V^S = \mu(\rho, T) - \mu^S(\rho, T). \quad (142)$$

Разность термодинамических потенциалов, стоящая в правой части уравнения (142), представляет собой работу деформации (с обратным знаком) при изотермическом переходе от совершенной решетки к границе. Эта работа в цикле Ли обозначена через  $\Delta G_{деф}$ . При плавлении границы  $\Delta G_3$  не равно нулю, как это полагал Ли, а равно  $p V^S$  [48]. Откуда температура плавления границы

$$T_0 = T_{пл} + \frac{\Delta G_{деф} + \Delta G_3}{\Delta S} = T_{пл}. \quad (143)$$

С физической точки зрения полученный результат понятен — совершенный кристалл может находиться в равновесии с собственным расплавом лишь при температуре плавления. Но означает ли это невозможность "плавления" границы в более широком смысле; другими словами, возможен ли зернограницный фазовый переход?

Возможность зернограницного фазового перехода 1 рода означает, что в точке перехода допустимо сосуществование одной объемной и двух зернограницных фаз, разделенных межфазной линией (в случае фазового перехода на межфазной поверхности в точке перехода должны сосуществовать две объемных и две поверхностных фазы). Подсчет числа степеней свободы (с учетом в ряду интенсивных переменных поверхностного натяжения) показывает: существование в поверхностном слое различных фаз не противоречит правилу фаз Гиббса. Более того, если на межфазной поверхности в однокомпонентной системе может находиться в равновесии не более двух поверхностных фаз, то в случае границ зерен могут одновременно сосуществовать три зернограницные фазы<sup>1</sup>).

Рассмотрим равновесие двух зернограницных фаз в однокомпонентной системе. В точке перехода химические потенциалы атомов в разных поверхностных фазах равны:

$$\mu_{(1)}^S = \mu_{(2)}^S. \quad (144)$$

$$d\mu_{(1)}^S = d\mu_{(2)}^S. \quad (145)$$

Уравнение (145) определяет кривую зернограницного фазового равновесия. Конкретный вид уравнения равновесия — аналога уравнения Клаузиуса — Клапейрона — в данной физической ситуации зависит от выбранного альтернативного способа описания поверхности. В каноническом методе Гиббса переменными являются поверхностное натяжение и температура:  $\mu^S = \mu^S(\sigma, T)$ . Таким образом:

$$d\mu_{(1)}^S = \left( \frac{\partial \mu_{(1)}^S}{\partial \sigma} \right)_T d\sigma + \left( \frac{\partial \mu_{(1)}^S}{\partial T} \right)_\sigma dT, \quad (146)$$

$$d\mu_{(2)}^S = \left( \frac{\partial \mu_{(2)}^S}{\partial \sigma} \right)_T d\sigma + \left( \frac{\partial \mu_{(2)}^S}{\partial T} \right)_\sigma dT. \quad (147)$$

<sup>1</sup> Для однокомпонентной системы с межфазной поверхностью (2 объемных фазы) максимально возможное число поверхностных фаз — 2, поскольку число интенсивных переменных (считая и поверхностное натяжение) равно 3:  $C = 0(1 + 3) - (2 + 2)$ .

Для границ зерен число объемных фаз на единицу меньше, что позволяет находиться в границе одновременно трем фазам.

Производные  $-\left(\frac{\partial \mu^S}{\partial \sigma}\right)_T = \bar{A}$  и  $-\left(\frac{\partial \mu^S}{\partial T}\right)_\sigma = S^S$ .

Параметр  $\bar{A}$  — это удельная площадь, т.е. площадь, занимаемая в поверхности (границе) молекул вещества.

Из (145 — 147) получим:

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_e = -\frac{\Delta\left(\frac{\partial \mu^S}{\partial T}\right)_\sigma}{\Delta\left(\frac{\partial \mu^S}{\partial \sigma}\right)_T} \quad (148)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_e = -\frac{\Delta S^S}{\Delta \bar{A}} \quad (149)$$

где производные берутся вдоль кривой равновесия фаз  $e$ .

Уравнение (149) — поверхностный аналог уравнения Клаузиуса — Клапейрона. Как известно, объемный фазовый переход I рода характеризуется скачками первых производных термодинамического потенциала — энтропии и объема. Поверхностный же фазовый переход I рода должен характеризоваться (в методе Гиббса) скачками поверхностной энтропии  $\Delta S^S$  и молярной площади  $\Delta \bar{A}$ .

Уравнение (149) не очень удачно в том смысле, что  $\left(\frac{\partial \mu^S}{\partial T}\right)_\sigma$  и  $\left(\frac{\partial \mu^S}{\partial \sigma}\right)_T$  трудно определимы экспериментально.

Уравнение (64) для каждой из поверхностных фаз имеет вид:

$$d\sigma = -\Gamma_{01}(S_{a1}^S - S_a^S)dT - \Gamma_{01}v_a^S dp, \quad (150)$$

$$d\sigma = -\Gamma_{02}(S_{a2}^S - S_a^S)dT - \Gamma_{02}v_a^S dp. \quad (151)$$

Из (150, 151) с учетом (65, 66) получим уравнение кривой фазового равновесия  $e$  — уравнение Клаузиуса — Клапейрона в переменных, допускающих экспериментальное обсуждение:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_e = \Delta\left\{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T\right\} / \Delta\left\{-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p\right\} \quad (152)$$

Заметим, что уравнение (152) выведено нами в предположениях метода Гиббса.

Впервые поверхностный аналог уравнения Клаузиуса — Клапейрона в виде (152) был получен Хартом. Переменными у Харта являются температура и давление. Если в методе Гиббса система с границей сравнивалась с системой без поверхности, но того же объема, то в варианте Харта образец сравнения (монокристалл) должен обладать таким же, как и бикристалл, числом атомов. Поэтому поверхностное сгущение атомов (адсорбция) в методе Харта равно нулю, но зато не равно нулю поверхностное сгущение объема. Поскольку в границе Харта "нет атомов", бессмысленно рассматривать для однокомпонентной системы химический потенциал атомов в границе. Для

дифференциала же поверхностного натяжения границы зерен уравнение в указанных переменных имеет вид:

$$d\sigma = v^S dp - s^S dT, \quad (153)$$

где  $v^S = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{T, N}$  — зернограничное сгущение объема;  $s^S = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p, N}$  — зернограничное сгущение энтропии.

При фазовом переходе уравнение (153) справедливо для любой из фаз

$$\Delta s^S dT - \Delta v^S dp = 0 \quad (154)$$

и уравнение Клаузиуса — Клапейрона имеет вид:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_e = \frac{\Delta v^S}{\Delta s^S} \quad (155)$$

где  $\Delta v^S = \Delta\left\{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T\right\}$ ,  $\Delta s^S = -\Delta\left\{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p\right\}$ .

Таким образом, получаем уравнение Клаузиуса — Клапейрона в виде (152). Физически это понятно — зависимости  $\left(\frac{dT}{dp}\right)_e$ ,  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T$ ,  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p$  не связаны с выбранным способом описания границы раздела. Поэтому и связь между ними инвариантна. На рис. 13 приведены (схематически) предполагаемые кривые зернограничного фазового превращения.

Заметим, что уравнение (152), хотя в него входят простые физически определяемые зависимости, представляется нам эвристически менее ценным, чем уравнение (149). Последнее связывает переход I рода в границе как с чисто поверхностными переменными (поверхностное натяжение), так с характерными для поверхности (границы) скачками производных термодинамического потенциала — поверхностной энтропией и молярной площадью.

Уравнение (149) позволяет перейти к анализу фазовых переходов II рода в границе. Как известно, при фазовых переходах II рода первые производные термодинамического потенциала (энтропия, удель-

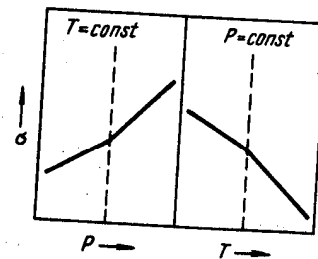


Рис. 13. Схематические кривые зависимости  $\sigma$  от  $p$  и  $T$  с изломами в точке фазового перехода. Вертикальные штриховые линии соответствуют давлению и температуре фазового перехода

ный объем и т.д.) непрерывны, но испытывают скачки вторые производные (в частности, теплоемкость, коэффициент термического расширения, сжимаемость и т.д.). Связь между наклоном кривой в точке перехода и скачками вторых производных дается уравнениями Эренфеста. Последние могут быть получены из (149) дифференцированием числителя и знаменателя по  $T$  и  $\sigma$  (в точке перехода правая часть уравнения Клаузиуса – Клапейрона принимает вид неопределенности  $\frac{0}{0}$ ):

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\sigma = - \frac{\left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_\sigma - \left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_\sigma}{\left(\frac{\partial \bar{A}_2}{\partial T}\right)_\sigma - \left(\frac{\partial \bar{A}_1}{\partial T}\right)_\sigma} = \frac{\Delta c_\sigma^S}{T \Delta \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial T}\right)_\sigma}, \quad (156)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\sigma = - \frac{\left(\frac{\partial s_2}{\partial \sigma}\right)_T - \left(\frac{\partial s_1}{\partial \sigma}\right)_T}{\left(\frac{\partial \bar{A}_2}{\partial \sigma}\right)_T - \left(\frac{\partial \bar{A}_1}{\partial \sigma}\right)_T} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial T}\right)_\sigma}{\Delta \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial \sigma}\right)_T}, \quad (157)$$

так как  $d\mu^S = -s^S dT - \bar{A} d\sigma$  и  $\left(\frac{\partial s^S}{\partial \sigma}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial T}\right)_\sigma$ .

Из (156) и (157) получаем:

$$\Delta c_\sigma^S = -T \Delta \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial T}\right)_\sigma \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\sigma = T \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\sigma^2 \Delta \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial \sigma}\right)_T. \quad (158)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial T}\right)_\sigma = - \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\sigma \Delta \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial \sigma}\right)_T. \quad (159)$$

Параметры  $c_\sigma^S$ ,  $\left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial T}\right)_T$  и  $\left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial \sigma}\right)_\sigma$  имеют ясный физический смысл — это соответственно теплоемкость поверхности (границы) при постоянном поверхностном натяжении (аналог объемной теплоемкости  $c_p$ ), изотермическая сжимаемость и термическое расширение поверхностного (граничного) слоя. Уравнения (156) – (159) получены для поверхности в гиббсовом подходе (переменные  $\sigma$  и  $T$ ). Для варианта Харта (переменные  $p$  и  $T$ ) уравнения Эренфеста для переходов II рода в поверхности выглядят, естественно, канонически; отличием от соответствующих уравнений для объема может явиться разве что зернограничный индекс  $s$ :

$$\Delta c_p^s = -T \left(\frac{dp}{dT}\right)_\sigma \Delta \left(\frac{\partial v^s}{\partial p}\right)_T. \quad (160)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial v^s}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{dp}{dT}\right)_\sigma \Delta \left(\frac{\partial v^s}{\partial p}\right)_T. \quad (161)$$

Напомним, что в частных производных уравнений, описывающих фазовые переходы, мы фиксировали лишь одну переменную (например, в (152)  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T$ ,  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p$ , или в (160, 161)  $\left(\frac{\partial v^s}{\partial p}\right)_T$ ,  $\left(\frac{\partial v^s}{\partial T}\right)_p$  и т.д.), между тем как, строго говоря, нужно указывать два фиксированных параметра. Мы надеемся, что читатель помнит, что гиббсовский подход в данном случае характерен постоянством объема системы, а подход Харта — числа частиц в ней. Поэтому педантичное написание соответствующих производных должно быть: для уравнения (152) (и других, где используется подход Гиббса):  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T, v$ ,  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p, v$  и т.д.; для (160), (161) (и других, где используется подход Харта):  $\left(\frac{\partial v^s}{\partial p}\right)_T, N$ ,  $\left(\frac{\partial v^s}{\partial T}\right)_p, N$  и т.д. Об этом не следует забывать.

С экспериментальными результатами по зернограничным фазовым переходам дело обстоит сложнее, чем с теоретическим обоснованием их возможности. Уже отмечалось, что первым фазовым переходом на границах зерен, который пытались обнаружить, было так называемое плавление границ зерен. Число работ, посвященных обсуждению этого явления и попыткам его экспериментального обнаружения, достаточно велико, особенно на фоне единичных исследований, относящихся к другим возможным фазовым переходам в границах зерен.

Подробный обзор экспериментальных работ, посвященных поискам этого эффекта, дан в [35]. Здесь же мы рассмотрим результаты этих экспериментов с точки зрения проведенного термодинамического анализа.

Эффект плавления границ зерен искали различными методами: механическими, рентгеновскими, с помощью внутреннего трения, микрорадиографического анализа, оптической и электронной микроскопии. Механический метод основан на том, что при плавлении границ бикристалл, растягиваемый перпендикулярно границе, должен распасться на два монокристалла — зерна. Несмотря на внешнюю простоту и убедительность, метод таит в себе множество "подводных" камней. Во-первых, как указал Мак Лин, разделение кристаллитов может быть вызвано высокотемпературным межкристаллитным разрушением. Полагают [35], что установить, вызвано ли наблюдаемое разрушение бикристалла "плавлением" границы можно, проводя эксперимент при различных напряжениях и скоростях нагрева: межкристаллитная хрупкость существенно зависит от этих параметров, тогда как температура "плавления" границы не должна. Но для любого фазового превращения I рода фиксируемая температура перехода существенно зависит от скорости ее изменения. При плавлении это хорошо известный эффект переохлаждения. Перегрева при плавлении практически не бывает. Дело в том, что зародыши жидкой фазы появляются на свободной поверхности образца, где энергия их образования минимальна. Если исключить эту возможность (как, например, в экспери-

ментах Хайкина и Бене 1939 года, где поверхность охлаждалась, а образец нагревался изнутри), то, наряду с переохлаждением, будет наблюдаться и определенный перегрев. При плавлении границы зародыши должны появляться внутри твердой фазы. Поэтому тот факт, что температура разделения кристаллитов не зависит от скорости нагрева, не является доводом в пользу "плавления" границы как причины эффекта.

При полном смачивании стремление жидкой капиллярной прослойки сблизить два плоских зерна будет

$$\tau = 2 \sigma_{ж-г} / \delta, \quad (162)$$

где  $\sigma_{ж-г}$  — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ;  $\delta$  — ширина границы.

При ширинах границы  $\delta \sim 10^{-7}$  см и поверхностном натяжении  $\sigma_{ж-г} \sim 1,0 \cdot \text{Дж/м}^2$  напряжение  $\tau$  будет порядка  $\sim 10^5$  МН/см<sup>2</sup>. В [35] высказывается мнение, что уравнение (162) и численные оценки на его основе справедливы лишь при полном смачивании и достаточно большом радиусе кривизны. Эти сомнения необоснованны. Действительно, "плавление" границы будет энергетически выгодно при  $\sigma > 2 \sigma_{т-ж}$ , где  $\sigma$  — поверхностная свободная энергия межзеренной границы, а  $\sigma_{т-ж}$  — поверхности раздела твердое — жидкость. При неполном смачивании уравнение (162) несколько изменяется:

$$\tau = \frac{2 \sigma_{ж-г} \cos \theta}{\delta} = \frac{2 (\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж})}{\delta}, \quad (163)$$

где  $\sigma_{т-г}$  — поверхностное натяжение границы раздела твердое тело — расплав.

Из (163) видно, что существенное снижение  $\tau$  возможно лишь при  $\theta$ , близком к  $\pi/2$ , т.е. при  $\sigma_{т-ж} \approx \sigma_{т-г}$ . В этом случае критерий  $\sigma > 2 \sigma_{т-ж}$  безусловно не выполняется, и "плавление" границы термодинамически не оправдано.

Рассмотрим возражение, связанное с тем, что при оценке капиллярной силы использовалось значение поверхностного натяжения, характерное для макроскопических объектов. Вопрос о том, до каких значений радиуса частицы правомерен макроскопический подход, поднимался неоднократно. Это связано не только с задачами физики дисперсности. Через стадию зарождения, через образование зародышей и их рост проходят все системы с фазовым переходом I рода, и здесь без представлений о поверхностном натяжении объектов молекулярных размеров не обойтись. Уравнение, определяющее зависимость поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности, носит длинное название уравнения Гиббса — Толмена — Кенига — Баффа:

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln R_s} = \frac{2 \left( \frac{\Delta}{R_s} \right) \left[ 1 + \frac{\Delta}{R_s} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta}{R_s} \right)^2 \right]}{1 + 2 \frac{\Delta}{R_s} \left[ 1 + \frac{\Delta}{R_s} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta}{R_s} \right)^2 \right]}, \quad (164)$$

где  $\Delta$  — расстояние между эквимолярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения  $R_s$ .

Для однокомпонентной системы первая расположена так, что количество вещества по обе стороны от нее не изменится, если участки переходного слоя заменить на равные объемы соседствующих фаз. Если варьировать положение разделяющей поверхности, следя при этом за значением поверхностного натяжения, то положение разделяющей поверхности, отвечающее минимуму поверхностного натяжения, носит название поверхности натяжения:

$$\left[ \frac{\partial \sigma}{\partial R} \right]_{R=R_s} = 0. \quad (165)$$

Только для разделяющей поверхности выполняется простая форма уравнения Кельвина для разности давлений внутри капли и в окружающем ее паре:

$$\Delta p = 2 \sigma / R_s. \quad (166)$$

Уравнение (166) выражает "механические" свойства гиббсовского подхода — механическое действие реальной границы раздела эквивалентно действию гибкой пленки нулевой толщины, имеющей радиус поверхности натяжения  $R_s$  и поверхностное натяжение  $\sigma$ . Естественно считать, что и поверхность натяжения и эквимолярная поверхность лежат внутри переходного слоя; и следовательно, верхний предел  $\Delta$  — толщина переходного слоя. Для частиц, радиус которых существенно больше  $\Delta$ , интегрирование (164) дает:

$$\ln \frac{\sigma_s(R)}{\sigma_\infty} = \int_{\infty}^R \frac{\frac{2\Delta}{R^2} \left\{ 1 + \frac{\Delta}{R} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta}{R} \right)^2 \right\}}{1 + \frac{2\Delta}{R} \left\{ 1 + \frac{\Delta}{R} + \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta}{R} \right)^2 \right\}} dR \approx \ln \left( 1 - \frac{2\Delta_\infty}{R} + \left( \frac{2\Delta_\infty}{R} \right)^2 + \dots \right), \quad (167)$$

где  $\Delta_\infty$  — значение  $\Delta$  для плоского слоя, не зависящее, понятно, от  $R$ .

Статистический анализ показывает, что для жидкой капли параметр  $\Delta$  должен быть положительным, а для пузырька — отрицательным. Для самых маленьких частиц, для которых неравенство  $\Delta/R \ll 1$  уже не выполняется, поверхностное натяжение  $\sigma$  должно стремиться к нулю одновременно со стремлением к нулю радиуса частицы.

Как отметил еще Гиббс, это предотвращает обращение в бесконечность  $\Delta p$ . При условии  $\Delta/R \gg 1$  из (164) имеем

$$\ln \sigma \approx \ln C + \ln r, \quad (168)$$

$$\sigma = Cr. \quad (169)$$

На основе уравнений (167), (169) делались оценки изменения поверхностного натяжения с уменьшением радиуса частицы. Так, для

капель аргона получено:  $\Delta \approx 0,3$  нм; капли диаметром  $\sim 10$  нм имеют поверхностное натяжение, пониженное по сравнению с плоской поверхностью на  $\sim 6\%$ . Однако эксперимент, как ни странно, "не замечает" зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны. Считалось, что это связано с определенными методическими погрешностями работ, основанных на измерении параметров гомогенного зародышеобразования жидкости в паре. Однако недавние эксперименты Сэмбла и др. по испарению малых капель свинца (диаметром менее 10 нм) также не показали уменьшения поверхностного натяжения со снижением размера капель. В последние годы проведен ряд машинных экспериментов, из которых, в частности, следует, что даже для частицы в 1337 атомов (это отвечает диаметру  $\sim 4-6$  нм) "эффективное поверхностное натяжение" монотонно зависит от толщины поверхностного слоя. Другими словами, и для этих частиц можно говорить о поверхностном натяжении.

Наконец, следует отметить, что многочисленные в последнее время эксперименты по коалесценции, оперирующие с частицами 3–10 нм, также не дают оснований говорить, по крайней мере, о резкой зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны.

Таким образом, есть убедительные доводы против самой возможности обнаружить эффект "плавления" границы рассмотренными механическими методами.

Попытки обнаружить эффект плавления межзеренных границ с помощью оптической металлографии, рентгенографических и радиографических методов основаны на предположении (часто неявном), что расплавленная зона имеет значительные размеры. Так, "градиентное плавление" образца, когда градиент температуры направлен по длине границы, показало, что на границах зерен, находящихся в неплавящейся зоне, имеются мелкие поры. Последние были приписаны плавлению границы: металл плавится, расширяется, а при кристаллизации образует поры. Если считать, что плавление границы идет с таким же изменением плотности, как и классический его вариант (несколько процентов), то нетрудно подсчитать, что одна — две поры диаметром  $\sim 5$  мкм способны аккумулировать изменение объема при плавлении  $1 \text{ см}^2$  границы, т.е. визуально обнаружить эти поры практически невозможно. Далее, вовсе необязательно, чтобы плотность границы зерен при плавлении уменьшалась. Границы зерен — это периодическое образование, стабилизированное кристаллическим полем разделяемых ею зерен. Не исключено, что для системы энергетически выгоднее может оказаться ситуация, когда граница зерен имеет плотность ниже плотности расплава данного вещества. В этом случае при плавлении граница должна не расширяться, а сжиматься. Кроме того, аккомодация объемных эффектов, если они есть, может происходить путем образования ряда дислокаций. Постановка экспериментов по обнаружению эффекта плавления границ по различию в по-

ложении рентгеновских лучей частями образца, побывавшего в градиентной печи, имеет аналогичные методические недостатки.

Эксперименты Гликсмана и Волда по наблюдению тонких пленок висмута в электронном микроскопе считаются наиболее убедительным доказательством существования плавления границ. Методика их была такова: тонкие (50–300 нм) пленки висмута нагревались до температуры на  $\sim 25^\circ$  ниже температуры плавления. Затем с помощью электронного пучка создавался расплавленный участок висмута, после чего наблюдали, как ведут себя в этих условиях зерна и их границы. Авторы обнаружили, что вдоль границ зерен и особенно в тройных стыках появляется расплавленная зона, простирающаяся на  $\sim 5$  нм по обе стороны границы. На рис. 14 видны расплавленная зона и темные участки жидкости в тройном стыке и по границам зерен. Существование значительной массы жидкости (темное поле) свидетельствует о том, что жидкие прослойки вдоль границ — не причина, а следствие. Вероятно, процесс идет следующим образом. Перегрев части пленки приводит к плавлению ее и появлению некоторого объема перегретой жидкости. Эта жидкость растравливает канавки вдоль границ, при этом на границе жидкость — твердое тело, как всегда, повышенная концентрация примесей, что естественно, понижает температуру плавления участков зерен, находящихся в контакте с жидкостью. Проникновение жидкости по границам зерен — хорошо известный макроскопический эффект, не связанный с плавлением границ зерен.

Интересно, на наш взгляд, использование в качестве инструмента обнаружения плавления границ зерен метода внутреннего трения. Появление другой граничной фазы с существенно отличным значением модуля упругости может быть обнаружено на кривых температурной за-



Рис. 14. Микрофотография частично расплавленной пленки Вi, полученная в трансмиссионном электронном микроскопе. Темное поле — жидкая фаза (M.E. Glicksman, C.L. Vold)

висимости внутреннего трения и модуля упругости. Действительно, вблизи температуры плавления алюминия и его сплавов наблюдается пик внутреннего трения; температуре, при которой отмечен пик, отвечало резкое падение модуля упругости образца. Это, на наш взгляд, может быть связано с фазовым переходом на границе и появлением высокотемпературной фазы с низким модулем упругости. Именно возникновение такой фазы и может приводить к пику внутреннего трения.

Таким образом, в настоящее время нет убедительных доказательств "плавления" границ зерен. Еще раз отметим, что плавление межзеренных границ в обычном, классическом смысле в равновесной ситуации термодинамически невозможно. Поиск этого эффекта, тем не менее, оказался полезен, поскольку привлек внимание к вопросу о фазовых переходах в двумерных системах, в частности, границах зерен.

Среди возможных фазовых переходов на границе особый интерес, на наш взгляд, представляют концентрационные фазовые переходы. Этот интерес связан с уже неоднократно упоминавшейся способностью границ зерен аккумулировать атомы примеси. Это может приводить к тому, что даже в разбавленном объемном растворе концентрация примеси на границе может быть высокой. Поэтому концентрационные фазовые переходы на границах зерен могут ожидать даже в системах с очень низкой предельной растворимостью.

Рассмотрим уравнение адсорбции Гиббса в виде (50) соответственно для каждой из зернограничных фаз:

$$d\sigma = -s_1^S dT - \sum_i \Gamma_{i1} d\mu_i + v_1^S dp, \quad (170)$$

$$d\sigma = -s_2^S dT - \sum_i \Gamma_{i2} d\mu_i + v_2^S dp. \quad (171)$$

Из (170) и (171) получаем:

$$\Delta v^S dp - \Delta s^S dT - \sum_{i=1}^k \Delta \Gamma_i d\mu_i = 0. \quad (172)$$

Соотношение (172) для двухкомпонентной системы впервые получено Хартом в рамках уже обсуждавшейся термодинамической модели границы зерен и названо им обобщенным уравнением Клаузиуса — Клапейрона. Уравнение (172) описывает некоторое геометрическое место точек фазового перехода — поверхность в  $(k+2)$ -мерном пространстве. Параметры  $\Delta s^S$ ,  $\Delta \Gamma_i$  и  $\Delta v^S$  определяются как скачки соответствующих первых производных поверхностного натяжения  $\sigma$ :

$$\Delta v^S = \Delta \left( \frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_{T, \mu_i}, \quad (173)$$

$$\Delta \Gamma_i = \Delta \left( - \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T, p}, \quad (174)$$

$$\Delta S = \Delta \left( - \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{p, \mu_i}, \quad (175)$$

Таковы термодинамические обоснования возможности зернограничных фазовых переходов. Каковы же статистические, микроскопические подходы к анализу этого любопытнейшего явления?

Еще в конце шестидесятих годов Харт с общих статистических позиций анализировал вопрос о процессах упорядочения в границах зерен [49]. Если между структурными элементами границы, или между ее дефектами, или между адсорбированными атомами имеется взаимодействие, то его следствием (как и в случае адсорбции на поверхности твердого тела) будет (или, вернее, может быть) фазовый переход типа порядок — беспорядок. Температура такого перехода должна быть  $\sim 0,5 T_{пл}$ . Такой вывод следует из того, что критические температуры фазовых переходов пропорциональны энергии элемента беспорядка, а число связей атома с соседями в плоской структуре (но не обязательно в двумерной) примерно вдвое меньше числа связей в трехмерной решетке. Ситуация, когда адсорбированные атомы взаимодействуют между собой, рассмотрена нами выше, в разделе "Статистический анализ адсорбции на границах". В этом случае в модели регулярных растворов адсорбция описывается изотермой Фрумкина, и при температурах, ниже некоторой критической температуры  $T_{кр} = z \Delta/2k$  на ней должен наблюдаться скачок, исчезающий при критической степени заполнения  $\theta_{кр} = 0,5$ . Этот скачок — индикатор фазового превращения порядок — беспорядок, а фазовая диаграмма для плотности атомов в границе приведена на рис. 15. Заштрихованный участок — двухфазная область диаграммы, где одновременно сосуществуют обе граничные фазы.

Успехи в развитии представлений о структуре границ зерен позволили подойти к вопросу о фазовых переходах в границе с модельных представлений.

Один из возможных подходов — анализ температурной устойчивости геометрической структуры границ зерен. Авторы работы [8] задались вопросом — до каких температур специальная граница энергетически выгодна. Из самых общих соображений ясно, что эта выгода определяется обратной плотностью решетки совпадающих уз-

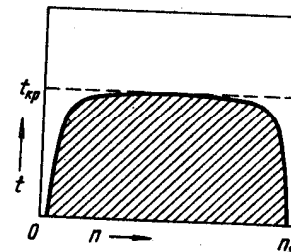


Рис. 15. Фазовая диаграмма плотности атомов в границе



лов (РСУ)  $\Sigma$  — чем больше  $\Sigma$ , тем менее выгодна граница. Собственная трансляционная симметрия и сдвиговый потенциальный рельеф специальной границы описывается полной решеткой наложений (ПРН), причем чем больше  $\Sigma$ , тем меньше период решетки наложений. Очевидно, что чем больше этот период, тем больше глубина потенциальной ямы  $\Delta u_0$ , отвечающей узлу ПРН. При

$$\Delta u_0 \sim kT \quad (176)$$

специальная граница перестает быть энергетически выделенной, перестает быть специальной [8]. Если бы зависимость  $\Delta u_0(\Sigma)$  была известна, решение уравнения (176) давало бы максимальное значение  $\Sigma(\Sigma_{\max})$ , при которой граница еще останется специальной. Поэтому для определения  $\Sigma_{\max}$  приходится анализировать не потенциальную, а геометрическую "глубину" узла ПРН. Из критерия Линдемана (среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов вблизи температуры плавления составляет  $\sim 10\%$  атомного диаметра) и зависимости параметра  $b_0$  ПРН от  $\Sigma$  ( $b_0 \approx b\sqrt{\Sigma}$  [51],  $b$  — постоянная решетки кристалла) авторы работы [8] получают оценку  $\Sigma_{\max}$ :

$$\Sigma_{\max} \approx 25 \alpha (T_{\text{пл}}/T), \quad (177)$$

где  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления;  $\alpha \leq 1$  — некоторый коэффициент, который должен учитывать то обстоятельство, что кристалл с решеткой границы зерен, вероятно, плавился бы при более низкой температуре, чем реальный кристалл зерен (может быть ...). Из выражения (177) следует, что при одной и той же температуре  $\Sigma_{\max}$  для разных материалов будет различна<sup>1</sup>.

Полученный результат означает также, что специальная граница может оставаться таковой лишь в определенном интервале температур. На рис. 16 приведена зависимость  $\Sigma_{\max}(T)$  — сплошная линия. Видно, что при  $T < T_0$   $\Sigma < \Sigma_{\max}$  и граница является специальной. При  $T > T_0$   $\Sigma > \Sigma_{\max}$  и граница переходит в обычную.

<sup>1</sup> Проведенный анализ и соотношение (177) относятся, вообще говоря, к границам хорошего сопряжения — границам, разделяющим зерна, разориентированные на специальные углы, и лежащие в плоскостях с наибольшей плотностью совпадающих узлов. Для границы, проходящей по произвольной плоскости ПРН, необходимо дополнительно рассматривать и потенциальный рельеф решетки зернограницных сдвигов (РЗС). Он менее "глубок", чем рельеф ПРН, вследствие чего размывается уже при низких  $T$ ,  $\Sigma$  и  $\theta$  ( $\theta$  — отклонение плоскости залегания границы от базисной плоскости ПРН):

$$\Sigma_{\text{РЗС}}^{\max} \approx 25 (\alpha T_{\text{пл}}/T) \sin^2 \theta. \quad (178)$$

При достаточно больших  $T$  и  $\Sigma$  и малых  $\theta$  сдвиговый потенциальный рельеф на границах не чувствует РЗС и определяется лишь ПРН [12].

Как видим, и в этом случае должен (или, вернее, может) наблюдаться фазовый переход специальная граница — обычная граница.

Таким образом, в точке  $T_0$  должен происходить фазовый переход специальная граница — обычная граница. В рамках рассмотренного подхода такой переход должен быть переходом I рода; за это говорят фиксированность температуры перехода и кристаллофизическое различие граничных фаз. Так ли это, должен сказать эксперимент [50].

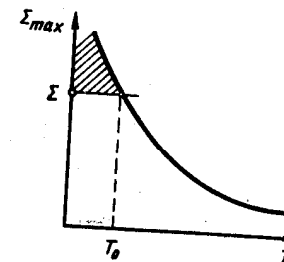


Рис. 16. Зависимость  $\Sigma_{\max}$  от температуры

Вопрос о выборе характеристик системы, по изменению которых можно судить о фазовых переходах в границах зерен, детально рассмотрен Хартом; экспериментальное изучение фазовых переходов на границах зерен наталкивается на существенные трудности. Самым надежным (термодинамически) было бы определение энергетических характеристик границы, в первую очередь, поверхностного натяжения в достаточно большом интервале значений интенсивных параметров — температуры, давления, концентрации, ориентационных характеристик и т.д. К сожалению, методика определения поверхностного натяжения границ зерен исключительно трудоемка и применима лишь при достаточно высоких температурах. Скачок поверхностного натяжения в свинце при температуре  $\sim 0,7 T_{\text{пл}}$ , обнаруженный Глейтером, имеет, вероятно, неравновесную природу, так как равновесие сосуществующих поверхностных фаз требует равенства поверхностных натяжений в точке перехода.

При исследовании энергии границ зерен методом Шьюмона — кристаллографическая ориентация монокристаллических шариков меди, спеченных с медной монокристаллической подложкой — Глейтер [52] обнаружил, что повышение внешнего давления вызвало появление нового пика на кривой зависимости интенсивности рассеянного рентгеновского излучения от ориентации подложки (см. рис. 9). Автор связывает этот факт с возникновением новой границы с низкой энергией, т.е. со структурным фазовым переходом на одной из специальных границ. Поэтому естественно обратиться к измерению кинетических характеристик, таких как коэффициент пограничной диффузии, подвижность границы, электропроводность, зернограницное проскальзывание и т.д.

Вообще следует заметить, что изученные кинетические свойства (коэффициент пограничной диффузии, подвижность, зернограницное

проскальзывание) обнаруживают более высокую чувствительность к изменению структуры границы, чем термодинамические характеристики. Значительные надежды возлагались на обнаруженный и детально исследованный в последнее время эффект скачкообразного изменения подвижности границы и ее параметров — энергии активации, предэкспоненциального множителя [53, 54]. Оказалось, что наблюдаемое явление на связано с равновесным зернограницным фазовым переходом, а обусловлено движущейся границы от адсорбированных на ней атомов примеси. Это подтверждается, в частности, сильной зависимостью температуры скачка от меняющейся в узком интервале движущей силы миграции границы [55, 56].

Целенаправленное изучение кинетических характеристик — несомненно, плодотворный путь поиска и исследования зернограницных фазовых переходов. Нам представляется, что самым перспективным в этом смысле инструментом является диффузия и, особенно, наиболее "щадящий" ее вариант — изотопная диффузия. Диффузионных работ, поставленных с целью поиска зернограницных фазовых переходов, пока нет, но они вполне под силу современным экспериментальным методам.

В последнее время возрос интерес к двумерным системам, как системам соответствующих физических свойств — электропроводности, сверхпроводимости, магнетизма и т.д. Следует сказать, что в этом смысле границы зерен обладают огромными, до сих пор, к сожалению, почти не использованными возможностями. Разработанные ныне прецизионные методы выращивания кристаллов позволяют получать бикристаллические образцы, кристаллографические параметры которых заданы (и определены) с точностью не хуже  $5'$ . Такая точность гарантирует стабильность физических свойств бикристаллов.

Резкое отличие структуры и термодинамических свойств границы от соответствующих характеристик объема кристалла позволяет ожидать даже от химически чистой границы весьма необычных физических характеристик. Напомним, что ширина границы в подавляющем большинстве экспериментов определялась в 1–3 нм, т.е. для кристалла разумных размеров речь действительно идет о двумерной прослойке.

Далее, даже незначительная примесь в кристалле существенно изменяет состав и свойства границы зерен; концентрация примеси на границе может существенно превышать предел растворимости в объемной фазе. Таким образом, принципиально возможна ситуация, когда при введении, например, ферромагнитной примеси в парамагнетик, мы получим ферромагнитную границу зерен в парамагнитной матрице, сверхпроводящий переход в границе, окруженной нормальным металлом, и т.д. Рассчитать заранее свойства границы с заданными ориентационными соотношениями сейчас не представляется возможным, так что системы, кристаллографические параметры, вид и количест-

во примеси, а также измеряемые физические характеристики выбирают на основе общих соображений.

Значительное число работ посвящено изучению проводимости границ зерен в полупроводниках [57]. Наличие собственной структуры границы с существенно более низкой симметрией, чем объем кристалла, высокая плотность состояний с ненасыщенными связями позволяют говорить о присутствии в кристалле двумерной области с высокой концентрацией свободных носителей, что, в свою очередь, позволяет применить к анализу этого вопроса хорошо разработанную физически идеологию переноса заряда в полупроводниках.

Интересные результаты в этой области получены Б.М.Вулом и Э.И.Заварицкой [58, 59], изучавшими электропроводность бикристаллов германия различной разориентировки при низких (до 0,02 К) температурах. Исследовали границы наклона  $\langle 100 \rangle$  с углом разориентировки от 6 до  $30^\circ$ . Исходные монокристаллы германия обладали как электронной, так и дырочной проводимостью (концентрация избыточной примеси составляла  $4 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). Границы же зерен бикристаллов сохраняли высокую дырочную проводимость вплоть до 0,02 К. При углах наклона  $> 25^\circ$  электропроводность границы изотропна, а при меньших зависит от направления тока относительно оси первичных краевых дислокаций. Зная значение проводимости границы, можно попытаться оценить толщину проводящего слоя — другими словами, "электрическую" ширину границы. Значение, полученное в работе ( $\lambda \approx 1,5 \text{ нм}$ ), представляется разумным. При этом считалось, что число примесных атомов в границе пренебрежимо мало (возможная адсорбция не учитывалась). Самым интересным результатом работы, на наш взгляд, следует считать полученную зависимость характеристик электропроводности границ от угла разориентировки  $\varphi$  зерен бикристалла. Электропроводность границ с углом разориентировки

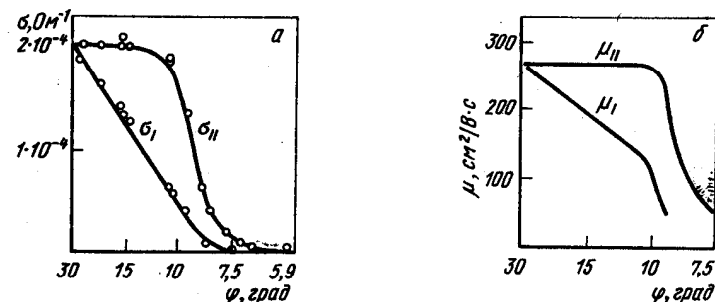


Рис. 17. Зависимость электропроводности границ наклона  $\langle 111 \rangle$  в бикристаллах германия (а) и подвижности носителей заряда (б) от угла разориентировки  $\varphi$  [58, 59]

больше  $\sim \rho^0$  не зависит от  $\varphi$  (рис. 17, а). Аналогичная картина для подвижности носителей заряда (рис. 17, б).

Анализ экспериментов авторы проводят в рамках дислокационной модели границ Рида — Шокли, что, вероятно, допустимо для качественных оценок. Когда расстояние между дислокациями достаточно мало (большие углы разориентировки зерен), проводимость границы носит металлический характер. С увеличением расстояния между дислокациями проводящий слой перестает быть однородным, и проводимость резко уменьшается. Происходит переход от металлической к активационной проводимости. При двумерной проводимости, как в границах зерен, этот переход происходит при проводимости [58]

$$\rho^{-1} = (\rho^{-1})_{\min} \approx \frac{e^2}{h} \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}, \quad (179)$$

где  $h$  — постоянная Планка;  $e$  — заряд электрона.

Активационная проводимость реализуется прыжками из одного локализованного состояния в другое, что, следуя Мотту, рассмотревшему такой процесс для трехмерной среды [60], в двумерном варианте, приводит к зависимости:

$$\rho^{-1} = \rho_0^{-1} \exp[-(T_0/T)^{1/3}], \quad (180)$$

хорошо согласующейся с экспериментом [59].

Итак, был обнаружен [58] зернограничный фазовый переход типа металл — полупроводник. Фазовый переход весьма специфичен — он наступает при изменении интенсивного параметра — угле разориентировки зерен бикристалла  $\varphi$ . Некоторая необычность такого параметра — явление число психологическое. Если эксперименты по определению температурной и барической координат точки перехода происходят обычно так, как это и описывается уравнением Клаузиуса — Клапейрона, а именно — меняя температуру и давление, определяем положение перегиба (или скачка) на соответствующих зависимостях определенных свойств, то, например с концентрационным фазовым переходом дело обстоит иначе. Мы не "добавляем" примесь в образец, а измеряем характеристики образцов различного состава, определяя таким образом точку (или линию) концентрационного фазового перехода. Так же поступали и авторы работы [58]. Впрочем, нам известна ситуация, когда угол разориентировки зерен меняется в эксперименте непрерывно. Она реализуется в методике Шьюмона — Глейтера определения ориентировок границ зерен с низкой энергией, когда монокристаллические шарики, припеченные к монокристаллической подложке, поворачиваются так, чтобы поверхностное натяжение межзеренной границы шарик — подложка было минимальным [36].

Рассмотрим этот интересный переход методами термодинамики фазовых превращений. Для этого надо иметь определенное представление о типе фазового перехода. Большинство фазовых переходов металл — изолятор, металл — полупроводник относится к переходам

первого рода [61, 62]. Следует, конечно, заметить, что даже полная определенность в принадлежности объемного фазового превращения к тому или иному роду еще не гарантирует того, что зернограничный его вариант пойдет по этому же пути; последнее слово здесь, как, собственно, и всегда, за экспериментом. Экспериментальные же результаты (рис. 19) свидетельствуют о том, что зернограничный фазовый переход металл — полупроводник происходит весьма резко. Конечно, этого недостаточно для установления типа перехода, для утверждения, что наблюдаемый переход — I рода. Но этот опытный факт — пока единственный в этом плане.

Рассмотрим условия равновесия двух зернограничных фаз в однокомпонентной системе — уравнения (145–147). При этом будем иметь в виду, что вторым интенсивным параметром, кроме температуры, является угол разориентировки  $\varphi$  зерен бикристалла. Проще всего это учесть, считая поверхностное натяжение функцией угла  $\varphi$ . Тогда

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_T d\varphi \quad (181)$$

и уравнения (145–147) принимают вид:

$$\begin{cases} d\mu_{(1)}^S = \left(\frac{\partial \mu_{(1)}^S}{\partial T}\right)_\varphi dT + \left(\frac{\partial \mu_{(1)}^S}{\partial \sigma}\right)_T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_T d\varphi, \end{cases} \quad (182)$$

$$\begin{cases} d\mu_{(2)}^S = \left(\frac{\partial \mu_{(2)}^S}{\partial T}\right)_\varphi dT + \left(\frac{\partial \mu_{(2)}^S}{\partial \sigma}\right)_T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_T d\varphi. \end{cases} \quad (183)$$

Как и прежде —  $\left(\frac{\partial \mu_{(m)}^S}{\partial T}\right)_\varphi$  и  $\left(\frac{\partial \mu_{(m)}^S}{\partial \sigma}\right)_T$  соответственно — поверхностная зернограничная энтропия  $m$ -ой фазы и удельная площадь, занимаемая в  $m$ -ой поверхностной фазе молекулами вещества. Физический смысл производной  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_T$  понятен — это характеристика изменения поверхностного натяжения при изменении угла разориентировки зерен. Из (182–183) получим:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_\sigma = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial \mu^S}{\partial T}\right)_\varphi}{\Delta \left[\left(\frac{\partial \mu^S}{\partial \sigma}\right)_T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_T\right]} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial \mu^S}{\partial T}\right)_\varphi}{\Delta \left(\frac{\partial \mu^S}{\partial \varphi}\right)_T}. \quad (184)$$

Уравнение (184), как и (148), (152) — поверхностный аналог уравнения Клаузиуса — Клапейрона, когда интенсивными переменными являются  $T$  и  $\varphi$ . В одном из вариантов (184) мы сохранили производную  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_T$ . Такое написание уравнения Клаузиуса — Клапейрона при данных переменных может оказаться удобным, поскольку эта величина экспериментально доступна. Уравнение (184) определяет температурную зависимость угла разориентировки  $\varphi$ , при котором полупроводниковый тип проводимости границ зерен меняется на металлический.

Анализ компонентов (184) приводит к интересным выводам. Числитель уравнения, вероятно, слабо зависит от угла разориентировки и определяется в основном характеристиками полупроводниковой и металлической зернограницных фаз. Функция же  $(\frac{\partial \mu^S}{\partial \varphi})_T$ , жестко связанная с поверхностным натяжением, должна немонотонно меняться с ростом угла разориентации зерен: минимумы  $\mu^S$  должны отвечать специальным границам в решетке совпадающих узлов. Поэтому и функция  $(\frac{d\varphi}{dT})_e$  должна быть осциллирующей. По данным работы [58] указанных осцилляций обнаружено не было/функцию  $(\frac{d\varphi}{dT})_e$  в [58] не рассматривали, но измеряли зависимость электропроводности границ, подвижности носителей, энергии активации электросопротивления от угла разориентировки зерен бикристалла, эти зависимости также должны осциллировать. Причин этому может быть несколько. Одна из них — достаточно узкий интервал углов разориентации — (6–9) — (25–30°). Вторая — низкая точность выращивания бикристаллов. Третья — значительный шаг по  $\varphi$  между исследованными образцами. В результате специальные границы и связанная с ними немонотонность выпали из экспериментального и теоретического анализа. Наконец, следует заметить, что в качестве "рабочей картины" авторы руководствовались дислокационной моделью границ зерен. Последняя очень ясно описывает процесс сближения дислокаций с ростом угла разориентировки зерен, но ничего не говорит о специальных границах и связанной с ними периодичности свойств межзеренных границ.

В последнее время появились основания говорить о зернограницных фазовых переходах типа сверхпроводник — нормальный металл. В работе Хайкина и Хлюстикова рассмотрена сверхпроводимость деформированных кристаллов олова [63]. Оказалось, что температура сверхпроводящего перехода  $T_C^A$  деформированных кристаллов выше, чем соответствующее значение  $T_C$  недеформированного олова:  $T_C < T_C^A < (T_C + 0,15 \text{ K})$ .

Авторы связывали этот эффект со сверхпроводимостью дислокаций. Однако недавно выяснилось [64], что наблюдавшаяся сверхпроводимость обязана своим происхождением не дислокациям, а двойниковым границам в олове. Кристаллы, деформированные так, чтобы исключить двойникование, показали отсутствие сверхпроводимости в области температур, превышающих  $T_C$  недеформированного кристалла. Другой наглядный опыт состоял в том, что длинный кристалл был изогнут таким образом, что на одной его стороне после рекристаллизации оказывалась двойниковая граница, а на другой — дислокационная зона. Измерения обнаружили сверхпроводимость только части образца с двойниковой границей. Оценки толщины сверхпроводящего слоя  $W$  образца, связанного с двойниковой границей, показали, что

$$10b < W < \xi_0,$$

где  $b$  — параметр решетки олова ( $b \approx 0,4 \text{ нм}$ ),  $\xi_0$  — длина когерентности, при  $T_C$   $\xi_0 \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ . Микроскопическая картина явления представляется в настоящее время следующим образом [64]. В бикристалле, в слое толщиной  $\sim \xi_0$  возникает обособленная двумерная экстремальная группа электронов (которой нет в монокристалле металла), скорости которых почти параллельны плоскости двойника. Наряду с этим наличие двойниковой границы дает в фононном спектре бикристалла ветвь двумерных фононов — колебаний двойниковой границы. В результате этого в бикристалле возникает двумерный слой, жестко связанный с двойниковой границей. Электроны и фононы внутри этого слоя удерживаются благодаря возникающему между ними взаимодействию. В частности, возникновение куперовского взаимодействия обусловит сверхпроводимость двойниковой границы, обнаруженную авторами работы [64].

## 12. РАВНОВЕСНАЯ ФОРМА ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Начнем этот раздел с вопроса: можно ли вообще говорить о равновесной форме границ зерен, традиционно считающихся неравновесными дефектами кристалла? Ответ на этот вопрос частично уже дан, когда мы рассматривали правомочность равновесной термодинамики границ зерен. Тогда было показано, что существование границы зерен, как и межфазной поверхности раздела, есть существование вынужденное — оно результат определенным образом наложенных внешних связей — постоянства термодинамических (межфазная поверхность) или геометрических (граница зерен) условий.

Но что такое равновесная форма кристалла? И можно ли по аналогии говорить о равновесной форме зерна?

Для внешней поверхности кристалла равновесная форма определяется решением вариационной изопериметрической задачи — она отвечает минимуму свободной энергии при постоянном объеме и числе частиц:

$$\Omega^S = \int \sigma(\vec{p}, \vec{q}) \sqrt{1 + \vec{p}^2 + \vec{q}^2} dx dy = \min, \quad (185)$$

при изопериметрическом условии

$$V = \int Z dx dy = \text{const}, \quad (186)$$

где  $Z = Z(x, y)$  — уравнение поверхности кристалла:  $\vec{p} = \partial Z / \partial x$ ;  $\vec{q} = \partial Z / \partial y$ ;  $\sigma(\vec{p}, \vec{q})$  — поверхностное натяжение данной грани, функция ее ориентировки.

Решением вариационной задачи (185), (186) является огибающая семейства плоскостей:

$$\vec{p}x + \vec{q}y - Z = \frac{1}{\lambda} \sigma(\vec{p}, \vec{q}) \sqrt{1 + \vec{p}^2 + \vec{q}^2}. \quad (187)$$

где  $\lambda$  — постоянная, задаваемая уравнением связи — постоянством объема кристалла.

Форму кристалла можно определить следующим образом: из начала координат проводим радиус-вектор с направляющими косинусами  $\bar{p}$  и  $\bar{q}$ , длина которого пропорциональна поверхностному натяжению  $\sigma(\bar{p}, \bar{q})$  данной грани. Через концы этих отрезков проводим перпендикулярные к ним плоскости, огибающая которых — уравнение (187) — и дает форму кристалла. Это построение отражает закон Вульфа.

Как показано Л.Д.Ландау, функция  $\sigma(\bar{p}, \bar{q})$  обладает определенными особенностями. Вопреки существовавшему долгое время мнению о том, что близкие по ориентировке грани кристалла могут иметь совершенно разные значения  $\sigma$ , эта функция непрерывная, т.е. для двух граней с бесконечно малым различием в ориентировке поверхностное натяжение также различается на бесконечно малое значение.

Еще в 1915 г. П.Эренфест в работе "Замечания о капиллярной теории кристаллической формы" показал, что на гранях кристалла, отклоняющихся от плоскости с низким поверхностным натяжением, возникают компенсирующие ступеньки, "выбирающие" ориентацию и вносящие дополнительную энергию. Именно наличие этих ступенек и обуславливает вторую особенность функции  $\sigma$  — отсутствие определенной производной по ориентации. Действительно, увеличивая отклонение грани от специальной (грани с низким  $\sigma$ ), мы повышаем число ступенек и, наоборот; таким образом, отклоняя грань на  $d\varphi$  в разные стороны, мы получаем два значения производной  $d\sigma/d\varphi$ . Разность этих производных определяется энергией компенсирующих ступенек — для сингулярной грани и энергией взаимодействия ступенек — для граней с промежуточными ориентациями. Разность производных поверхностного натяжения кристалла  $\Delta(d\sigma/d\varphi)$  быстро убывает по мере отклонения грани от сингулярной ориентации.

В результате первой особенности функции  $\sigma$  плоскость кристалла, близкая к специальной — грани с низким поверхностным натяжением — будет иметь ступеньки на больших расстояниях одна от другой; эти расстояния, как нетрудно видеть, и есть (в параметрах решетки) индексы данной плоскости. Вследствие второй особенности поверхностного натяжения, площадь грани, построенной указанным выше способом, пропорциональна разности  $\Delta(d\sigma/d\varphi)$  двух значений производной поверхностного натяжения.

Таким образом, в создании равновесной огранки кристалла участвуют плоские участки самых разных граней, причем площадь грани тем короче, чем больше ее кристаллографические индексы. Это означает, что равновесная форма кристалла будет состоять из небольшого числа плоских участков с низкой энергией, соединенных плавными закруглениями, где "содержатся" всевозможные (это слово можно писать и раздельно) кристаллографические плоскости кристалла.

000

Что же мешает применить изложенную выше схему определения равновесной формы к отдельному зерну, к границе зерен? Для поверхности зерен вариационная задача определения равновесной формы не будет изопериметрической — у нас нет оснований фиксировать объем зерна при варьировании его формы, поскольку по обе стороны границы лежит одна и та же фаза. Ситуацию можно изменить, если на систему с границей наложить внешнее анизотропное поле — магнитное поле, поле напряжений и т.д. Тогда по обе стороны границы будут лежать термодинамически различные фазы, а сама межфазная граница становится равнозначной межфазной поверхности, и к ней применимы полученные выше результаты. Если же пространство изотропно, граница разделяет области с одинаковыми фазами, и роль уравнения связи (186) должны играть, как говорилось выше, определенные геометрические ограничения. Так, можно закрепить границу на внешней поверхности образца, заставить проходить через определенные точки, линии и т.д. Если бы поверхностное натяжение границы не зависело от ее ориентации в кристалле, то равновесной форме соответствовала бы поверхность нулевой лапласовской кривизны, отвечающая заданным граничным условиям. Именно на этом основан остроумный анализ Маллинса процессов роста зерен в тонких листах и пленках. Особенность роста зерен в тонких пленках состоит в том, что на внешней поверхности листа движущаяся граница стабилизирована канавкой термического травления. Выйти из нее граница может в том случае, если угол наклона границы к склону канавки больше  $\pi/2$  — в противном случае это потребует увеличения площади границы.

Таким образом, форма изотропной границы зерен в тонких листах и пленках отвечает минимуму площади поверхности фигуры вращения, натянутой на две одинаковые окружности радиуса  $r$ . Этим качеством обладает катеноид — фигура вращения цепной линии, лапласова кривизна которого в каждой точке равна нулю. Угол подхода его поверхности к плоскости листа  $\omega = \delta/2r$ , где  $\delta$  — толщина листа. Границы малых зерен будут перемещаться, пока их размер не достигнет критического, определяемого изложенным выше условием ( $\omega = \pi/2$ ). Оценки показывают, что критический размер равен примерно толщине листа, а эксперимент подтверждает это.

Границы зерен (по крайней мере, границы хорошего сопряжения и близкие к ним), как показывают теория и эксперимент, анизотропны [1, 3, 35]. Поэтому, если речь идет о равновесной форме, представляет интерес рассмотреть поведение анизотропной границы зерен. Как и для внешней поверхности кристалла, некоторые ориентации такой границы отвечают минимумам поверхностного натяжения. Следуя данным [1], такие ориентации границы в кристалле (при условии, что разориентировка зерен отвечает специальной) будем называть ориентациями хорошего соответствия, кратко — хорошими.

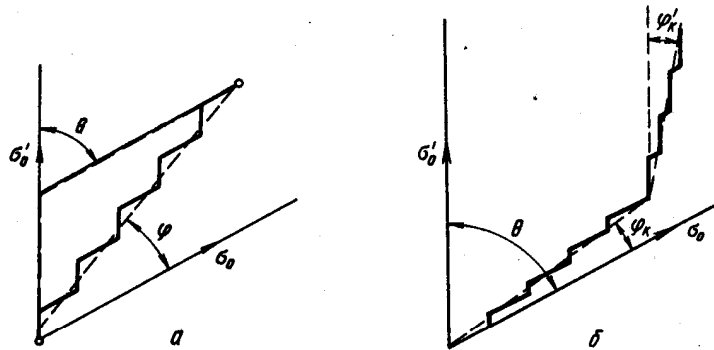


Рис. 18. Возможные формы границы зерен при отклонении ориентации от особой: 1 — компенсирующие ступеньки; 2 — макроскопические фасетки; 3 — фасетки, образованные ступенчатыми участками границы, ориентации которых отличаются от особых

При малых отклонениях от хорошей ориентации в кристалле на границе могут возникать компенсирующие ступеньки, несущие добавочную энергию — аналогично тому, как это происходит на гранях кристалла. Другая возможная конфигурация — это образование макроскопических фасеток, ориентированных вдоль ближайших хороших ориентаций (рис. 18). Равновесная конфигурация должна включать лишь одну такую фасетку, поскольку суммарная протяженность границы вдоль каждого из ее прямолинейных участков не зависит от числа фасеток, а каждый излом границы вносит в систему добавочную энергию<sup>1</sup>.

Форма специальной границы зерен с учетом анизотропии поверхностного натяжения рассмотрена в работе [65]. Внешнее геометрическое условие, наложенное на систему, — граница закреплена в точках *A* и *B* (рис. 18). Пусть  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — поверхностные натяжения двух соседних хороших ориентаций, угол между которыми равен  $\theta$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — энергии ступенек, отнесенные к их высотам  $h_1$  и  $h_2$ . Если бы граница была изотропной, то ее равновесная форма представляла бы соединяющие точки *A* и *B* отрезок прямой (в двумерном случае). При сильной

<sup>1</sup> Движущая сила исчезновения "лишних" фасеток быстро падает с увеличением их размера, так что в реальном эксперименте не обязательно реализуется конечное состояние с одним изломом. Попытки, как это делается некоторыми исследователями, определять энергию ориентаций границы в кристалле по соотношению размеров фасеток неосновательны, так как относительные размеры наблюдаемых фасеток определяются не термодинамическими, а геометрическими и кинетическими причинами.

анизотропии поверхностного натяжения ( $\sigma_1 < \gamma_2$ ,  $\sigma_2 < \gamma_1$ ) образование ступенек энергетически невыгодно, и равновесная конфигурация — фасетки, залегают в плоскостях хороших ориентаций. Если  $\sigma_1 > \gamma_2$ ,  $\sigma_2 > \gamma_1$ , то образование ступенек энергетически возможно, и форма границы должна представлять собой "лестничный марш" *AB*. В изложенной картине отсутствует один элемент — взаимодействие ступенек. Возможно ли появление качественно новых конфигураций, если учесть этот фактор? Расчет показывает, что да.

Полная энергия границы может быть записана в виде:

$$E = \sigma_1 (l_1 - x_1) + x_2 \gamma_1 + x_2 \epsilon_1 \xi_1^2 + \sigma_2 (l_2 - x_2) + x_1 \gamma_2 + x_1 \epsilon_2 \xi_2^2, \quad (188)$$

где  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  — соответственно отношения высот ступенек  $h_1$ ,  $h_2$  к расстояниям между ними; константы  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  характеризуют интенсивность взаимодействия ступенек; смысл длин  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $x_1$  и  $x_2$  ясен из рис. 18. Взаимодействие между ступеньками считается упругим, и его энергия обратно пропорциональна квадрату расстояния [67].

Задача, таким образом, сводится к нахождению таких значений  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , которые, минимизируя выражение (188), дают отличные от нуля значения углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ .

$$\xi_j = \frac{\text{tg } \varphi_j}{\sin \theta - (\cos \theta) \text{tg } \varphi_j}$$

при этом по физическому смыслу величин  $\xi$  имеют смысл лишь их значения в интервале 0—1. Необходимые условия минимума:

$$\begin{cases} \frac{\partial E}{\partial x_1} = \gamma_2 - \sigma_1 + 3 \epsilon_2 \xi_2^2 + 2 \epsilon_1 \xi_1^2 = 0, \\ \frac{\partial E}{\partial x_2} = \gamma_1 - \sigma_2 + 3 \epsilon_1 \xi_1^2 + 2 \epsilon_2 \xi_2^2 = 0. \end{cases} \quad (189)$$

В [65] анализируется достаточно простая ситуация, когда рассматриваемые хорошие ориентации кристаллографически эквивалентны:  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ ,  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ ,  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$ .

Тогда система (189) вырождается в

$$\begin{cases} 3 \xi_1^2 + 2 \xi_2^2 = a, \\ 3 \xi_2^2 + 2 \xi_1^2 = a, \end{cases} \quad (190)$$

$$\text{где } a = (\sigma - \gamma)/\epsilon. \quad (191)$$

При  $a < 0$  система (190) не имеет положительных решений. Этот случай отвечает чистому фасетированию — отсутствию ступенек. При  $a > 5$  положительные решения (190) не могут быть оба меньше 1. Это решение отвечает отсутствию фасеток.

При  $0 < a < 5$  все решения системы (190) можно разбить на две

группы. К первой относятся решения, удовлетворяющие условию  $\xi_1 = \xi_2$ , ко второй  $\xi_1 \neq \xi_2$ . Для  $\xi_1 = \xi_2 = \xi$  кубическое уравнение

$$3\xi^2 + 2\xi^3 = a \quad (192)$$

в интервале  $0 < a < 5$  имеет один положительный корень.

Анализ показывает, что в области  $0 < \xi_1, \xi_2 < 1$  система (190) не имеет неравных корней.

Таким образом, в зависимости от значения параметра  $a = (\sigma - \gamma) / \epsilon$  возможны три качественно различных варианта равновесной формы межзеренной границы:

- 1)  $a < 0$  — граница разбивается на фасетки, залегающие точно в плоскостях с особой ориентацией;
- 2)  $a > 5$  — граница не образует фасеток;
- 3)  $0 < a < 5$  — ступенчатые фасетки отклоняются от плоскостей с хорошей ориентацией на определенные конечные углы.

"Магическое" значение  $a = 5$  получилось в предположении, что закон взаимодействия ступенек справедлив даже при расстояниях, сравнимых с межатомными. Поэтому точное значение указанного числа может быть другим, хотя качественные выводы работы сохраняются в силе.

Возможность последней весьма нетривиальной ситуации подтверждают электронно-микроскопические исследования геометрии (180) (60)-градусных границ двойникового типа в пленках серебра на слюде [66]. Было обнаружено, что подавляющее большинство таких границ разбивается на фасетки, расположенные в плоскостях, близких к особым ориентациям  $\{112\}$ , но не залегают точно в этих плоскостях, а имеют малоугловое отклонение от них, достигающее  $\pm 6^\circ$ .

### Глава III. ДИФфуЗИЯ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

#### 1. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ДИФфуЗИИ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

Кинетические свойства, прежде всего диффузионная подвижность атомов, — наиболее развитый раздел физики границ зерен, имеющий самую длинную историю и значительные практические приложения [35, 68]. С одной стороны, диффузия тесно связана со структурой границ зерен и является достаточно универсальным инструментом исследования этой структуры и механизма перемещения атомов; с другой — процесс диффузии существенным образом определяет кинетику более сложных процессов и эксплуатационные свойства материалов.

Поучительный пример приведен в монографии Шьюмона. Электро-моторы работают при  $150^\circ\text{C}$ . Тонкая медная обмотка окисляется,

и электромотор выходит из строя. Предложено покрывать медь тонким слоем благородного и практически не окисляющегося при этой температуре серебра. Однако серебро и медь взаимно диффундируют. Специалиста просят рассчитать, какой толщины нужен слой серебра, чтобы через 5 лет на поверхности меди было бы не менее 99 % серебра. Задача кажется элементарной, однако нужны сведения о коэффициенте взаимной диффузии. При  $150^\circ\text{C}$  таких опытов естественно никто не ставил — слишком низкая температура и слишком долго надо ждать, однако есть результаты опытов, проведенных в интервале температур  $750\text{--}1050^\circ\text{C}$ . Если экстраполировать эти данные на интересующую нас температуру, оценить коэффициент диффузии, а затем — по формуле  $\sqrt{2Dt}$  — путь диффузии, мы получим ответ: слоя в 1 мкм хватит по крайней мере на сто лет. Скептик поставит опыт и убедится, что теория ничего не стоит: через два дня обмотка окислится. В чем же дело? Наши данные относились к объемной диффузии, а при  $150^\circ\text{C}$  диффузия по границам зерен в системе медь — серебро настолько быстрее объемной, что именно она определяет суммарную скорость процесса, приводящего к разрушению обмотки.

Известна выдающаяся роль, которую играет диффузия по границам зерен в жаропрочных сплавах. Как правило, лопатка газовой турбины разрушается в процессе эксплуатации по границам зерен. Если укрепить границы путем микролегирования [68], закрыв их для вредных примесей, можно заметно увеличить рабочую температуру, время до разрушения и, соответственно, мощность и ресурс двигателя.

История исследования диффузии по границам зерен насчитывает более 60 лет. Достаточно условно в ней можно выделить три периода. Первый, когда о процессе судили по зависимости скорости проникновения вещества в поликристаллическом материале от размера зерна. Второй связан с исследованием диффузии собственно по границам зерен, но в поликристаллах. Этот период, продолжающийся и в настоящее время, дал ценнейший материал для понимания роли границ зерен в диффузии, установления основных закономерностей и классификации, развития технологии. Следует, однако, помнить, что полученные таким образом данные всегда усреднены по ансамблю границ и поэтому характеризуют не индивидуальную границу зерен со всеми ее особенностями, а усредненное влияние всех границ зерен на кинетику диффузионных процессов в поликристаллических материалах. Наконец, третий период, охватывающий в основном последнее десятилетие, связан с проведением диффузионных опытов в бикристаллах с аттестованной одиночной границей, иначе говоря, однозначно определенной в кристаллографическом, геометрическом и, как правило, химическом отношении.

Первые опыты по диффузии по границам зерен в металлах были проведены в 1922 году (а на солях — еще раньше), когда Хевеши и Обручева, изучая самодиффузию радиоактивных изотопов свинца,

обнаружили, что в свинцовой фольге с малой величиной зерна скорость диффузии значительно больше, чем в крупнозернистой свинцовой отливке. Гейсс и Ван-Лимпт получили аналогичные результаты при исследовании взаимной диффузии молибдена и вольфрама: при нагреве молибденовых и вольфрамовых монокристаллов в течение 3,4 при 2400 °С никакой заметной диффузии не было обнаружено, а в смеси порошков диффузию наблюдали уже при 1300 °С.

Систематические исследования Бугакова и сотрудников, проведенные в начале тридцатых годов, позволили установить первые закономерности. Оказалось, что при измерении коэффициента диффузии  $D$  цинка в поликристаллической меди с достаточно малким зерном в широком интервале температур нарушается линейная зависимость между  $\ln D$  и обратной температурой  $T^{-1}$ , вытекающая из уравнения Аррениуса,

$$D = D_0 \exp(-E/RT), \quad (193)$$

где  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $E$  — энергия активации;  $R = 8,32 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  — газовая постоянная (рис. 19).

При температурах, меньших  $(0,6-0,7) T_{\text{пл}}$ , экспериментальные точки отклоняются кверху от прямой. Это отклонение оказалось связанным с вкладом диффузии по границам зерен в общий диффузионный

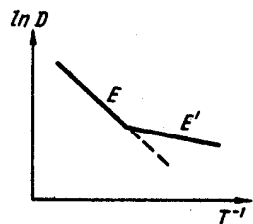


Рис. 19. Зависимость коэффициента диффузии  $D$  в поликристалле от температуры. Штриховая линия соответствует экстраполяции высокотемпературных данных. Отклонение от закона Аррениуса при низких температурах связано с диффузией по границам зерен

поток: коэффициент пограничной диффузии  $D'$  больше объемной, а энергия активации меньше ( $E' < E$ ) — это и приводит к отклонению от закона Аррениуса при сравнительно низких температурах. При увеличении размера зерен эффект становился менее заметным; в монокристаллах он отсутствовал.

Заметим, что выделить пограничный поток на фоне объемного трудно. Действительно, если вспомнить, что согласно первому закону Фика диффузионный поток

$$I \sim A \cdot D \cdot \nabla C, \quad (194)$$

где  $A$  — площадь поперечного сечения, и принять, что градиент концентрации  $\nabla C$  диффундирующего вещества одинаков, как в объеме зерна, так и по границе, то отношение пограничного потока к объемному можно записать в виде

$$\frac{I'}{I} \sim \frac{A'D'}{AD} \sim \frac{\delta D'}{r_0 D}. \quad (195)$$

Здесь  $\delta$  — средняя ширина границы;  $r_0$  — средний размер зерна. Выражение (195) справедливо (с точностью до численного множителя порядка единицы) для плотноупакованных шаров-зерен. При  $r_0 \approx 100 \text{ мкм}$  и  $\delta \approx 1 \text{ нм}$  вклады границ и объема в общий диффузионный поток сопоставимы при условии, что коэффициент пограничной диффузии превышает коэффициент объемной диффузии не менее, чем на 5 порядков. При  $D'/D \approx 10^3$  пограничный поток составляет всего 1 % от объемного. Поэтому правильное определение параметров пограничной диффузии требует корректного математического разделения потоков.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДИФфуЗИИ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

Модель, правильно передающая основное физическое содержание процесса зернограничной диффузии: опережающую диффузию вещества по границе и последующий уход его с границы в объем ("диффузионный отсос"), была предложена Фишером в 1951 г. Концентрационный профиль в модели Фишера имеет форму "диффузионного клина" (рис. 20).

Фишер фактически рассмотрел диффузию в бикристалле; во всяком случае зерна в его модели настолько велики, что диффузионные потоки от соседних зерен не встречаются. Граница в модели Фишера — это однородная изотропная пластина шириной  $\delta$ , расположенная перпендикулярно поверхности, между двумя полубесконечными зернами

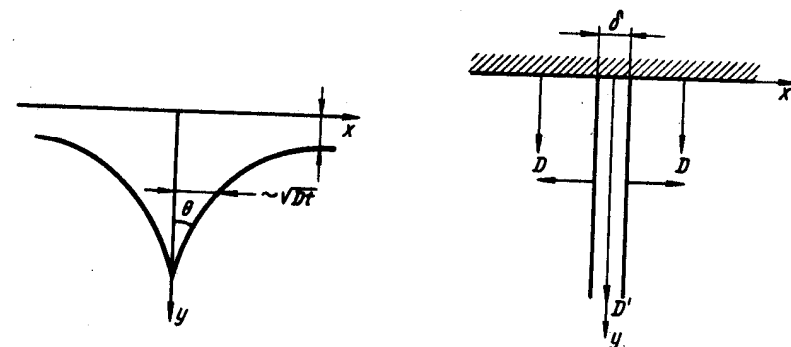


Рис. 20. Изоконцентрационный профиль при зернограничной диффузии ("диффузионный клин")

Рис. 21. Модель пластины — границы (по Фишеру)



ми (рис. 21). Предполагается, что  $D' \gg D$ , оба коэффициента не зависят от концентрации диффундирующего вещества, концентрация постоянна на поверхности образца и по сечению границы на данной глубине  $y$ .

Последнее предположение, т.е. пренебрежение градиентом концентрации в поперечном направлении в пластине — границе, физически означает, что диффузия по границе успеет скомпенсировать изменение концентрации, связанное с "отсосом" вещества в объем. В этом случае должно выполняться условие

$$\Delta C'/C' \ll 1, \quad (196)$$

где  $\Delta C'$  — изменение концентрации поперек границы.

Как показано Ю.М.Мишиным и И.М.Разумовским [69], это условие приводит к неравенству

$$(\delta/\sqrt{D't})\sqrt{D/D'} \ll 1, \quad (197)$$

т.е. в модель Фишера не заложено требование, как это обычно считают чтобы граница была узкой по сравнению с глубиной проникновения по ней. Условие (197) может быть выполнено и для широкой границы ( $\delta \sim \sqrt{D't}$ ) за счет второго сомножителя, если  $D' \gg D$ .

Распределение диффундирующего вещества в объеме описывается обычным уравнением диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (198)$$

с начальными и граничными условиями

$$\left. \begin{aligned} C(x, y, 0) &= 0, \\ C(x, 0, t) &= C_0, \\ C(\pm \frac{\delta}{2}, y, t) &= C'(y, t). \end{aligned} \right\} \quad (199)$$

В этих уравнениях  $C(x, y, t)$  — концентрация в объеме, а  $C'(y, t)$  — в границе. Эту последнюю можно найти из уравнения баланса вещества в границе:

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 C'}{\partial y^2} + \frac{2}{\delta} D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=\frac{\delta}{2}} \quad (200)$$

Второй член в правой части уравнения (200) характеризует "отсос" в объем.

Точное решение системы уравнений (198) — (200) представляет значительные трудности, поэтому Фишер сделал ряд упрощающих предположений.

1. Хотя  $\delta$  является параметром модели, Фишер для численных оценок принял значение  $\delta = 0,5$  нм. Диффузионный путь в объеме имеет

значение порядка  $\sqrt{D't}$  и в реальных условиях эксперимента составляет микроны. Поэтому

$$\lambda = \delta/\sqrt{D't} \ll 1 \quad (201)$$

или, другими словами, ширина "диффузионного клина" (рис. 23) намного больше ширины границы зерна. Неравенство (201) позволяет существенно упростить исходную систему уравнений.

Во-первых, в уравнении (200), член, стоящий в левой части, намного меньше второго члена в правой части, и им можно пренебречь. В самом деле  $\partial C'/\partial t \sim C'/t$ , а  $(2/\delta)D(\partial C/\partial x) \sim (2/\delta)(DC'/\sqrt{D't}) = (2\sqrt{D't}/\delta)(C'/t) \gg (\partial C'/\partial t)$ . Пренебрежение членом  $\partial C'/\partial t$  означает, что Фишер ограничился приближенным, квазистационарным решением.

Во-вторых, поскольку мы пренебрегаем изменением концентрации на длине  $\delta$ , в уравнениях (199) и (200) можно заменить граничное условие при  $x = \delta/2$  на условие при  $x = 0$ .

2. Если "отойти" от поверхности образца на расстояние  $y > \sqrt{D't}$  (выйти из зоны объемной диффузии), то проникновение вещества в пограничную область будет осуществляться только через границу. На этом основании Фишер пренебрег в уравнении (198) членом  $\partial^2 C/\partial y^2$  по сравнению с членом  $\partial^2 C/\partial x^2$ , т.е. вертикальным потоком. На самом деле вертикальный поток возникает даже тогда, когда вещество попадает в объем только через границу. Концентрация как в границе, так и вне ее на разных глубинах будет различной, что должно приводить к вертикальному потоку. В отличие от Фишера Уиппла; Борисов и Любов; Мишин и Разумовский [70] не пренебрегли этим членом. Сравнительные решения Фишера и Уиппла, Ле Клер показал, что различие мало и пренебрегать вертикальным потоком можно в том случае, если глубина проникновения вещества по границе  $L$  намного больше чем по объему:

$$L \gg \sqrt{D't}. \quad (202)$$

Это значит, что "диффузионный клин" — узкий: его высота намного больше ширины. Действительно  $\partial^2 C/\partial y^2 \sim C/L^2$ , а  $\partial^2 C/\partial x^2 \sim C/D't$ . Ниже мы уточним неравенство (202), после того как получим в явном виде выражение для  $L$ .

3. В граничном условии  $C(0, y, t) = C'$  концентрация  $C'$  зависит от времени. Однако Фишер при решении уравнения (198) пренебрег этой зависимостью. Это также допустимо тогда, когда выполняется неравенство (202). Быстрая граничная диффузия поддерживает постоянную концентрацию на границе в точке  $y$ .

С учетом сделанных упрощений исходная система уравнений разбивается на два независимых уравнения:

$$\begin{aligned} \partial \bar{C}/\partial t &= D(\partial^2 C/\partial x^2); \\ C(x, y, 0) &= 0; \quad C(0, y, t) = C' = \text{const} \end{aligned} \quad (203)$$

$$и D'(\partial^2 C'/\partial y^2) + \frac{2}{\delta} D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = 0;$$

$$C'(0, t) = C_0. \quad (204)$$

Решение уравнения (203) имеет обычный вид решения задачи диффузии в полубесконечный образец с постоянной концентрацией на поверхности:

$$C = C' \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt}), \quad (205)$$

где

$$\operatorname{erfc} z = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\xi^2) d\xi. \quad (206)$$

Дифференцируя (205), получим  $(\partial C/\partial x)_{x=0} = -C'\sqrt{\pi Dt}$ , а подставляя этот результат в уравнение (204), найдем, что

$$D' \frac{\partial^2 C'}{\partial y^2} - \frac{2}{\delta} \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} C' = 0. \quad (207)$$

Решение этого уравнения можно представить в виде

$$C' = C_0 \exp(-y/L), \quad (208)$$

где

$$L = (\delta D' \sqrt{\pi t} / 2 \sqrt{D})^{1/2}. \quad (209)$$

Мы получили, следуя Фишеру, в явном виде выражение для глубины проникновения вещества по границе. Как видно из этого выражения,  $L \sim t^{1/4}$ , а не  $t^{1/2}$ , как для объемной диффузии.

Для определения коэффициента пограничной диффузии (а точнее, произведения  $\delta D'$ ) необходимо спрямить зависимость  $C'(y)$  в координатах  $\ln C' - y$ , по тангенсу угла наклона определить  $L$ , и далее, зная коэффициент объемной диффузии  $D$  и время  $t$ , по формуле (209) рассчитать значение  $\delta D'$ . Наряду с концентрацией можно измерять полное количество вещества в границе, в тонком слое по данной глубине — послонную активность

$$q(y) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} C' \sqrt{Dt}. \quad (210)$$

Это выражение непосредственно получается интегрированием выражения (205).

Другой способ определения  $\delta D'$ , предложенный Ле Клером и удобный при использовании автордиографии, — по углу при вершине изоконцентрационного контура (линии равного почернения на автордиограмме) (рис. 20):

$$\operatorname{ctg} \theta = - \left( \frac{dy}{dx} \right)_{C = \text{const}} = L / \sqrt{\pi Dt}. \quad (211)$$

Выражение для  $L$  позволяет в явном виде уточнить условия, при

которых справедливо неравенство (202). Подставляя выражение (209) в (202), получим

$$\beta = \delta D' / D \sqrt{Dt} \gg 1 \quad (212)$$

(у Ле Клера  $2\beta > 10$ ).

Большие значения  $\beta$  соответствуют низким температурам (большим отношениям  $D'/D$ ) и малым временам диффузионного отжига, т.е. действительно узким диффузионным клиньям. Если условие (212) не выполняется, то расчет по Фишеру дает заниженные значения  $\delta D'$ , причем ошибка тем меньше, чем выше температура. Поэтому энергия активации, рассчитанная таким образом, больше истинной.

Анализ точного решения задачи Фишера [71, 72], полученного в предположении, что членом  $D \partial^2 C/\partial y^2$  в уравнении (198) можно пренебречь, приводит к двум основным выводам.

1. При подстановке экспериментов следует иметь в виду, что малым и большим  $\lambda$  (201) соответствуют две существенно различные экспериментальные ситуации.

Малым  $\lambda$ , а это наиболее часто встречающийся в эксперименте случай, соответствует зона квазистационарной диффузии [условие  $\lambda \ll 1$  позволяет пренебречь членом  $\partial C'/\partial t$  в уравнении (200)]. В этой зоне нельзя отдельно определить  $D'$  и  $\delta$ , так как они входят в решение в виде произведения. Зона квазистационарной диффузии достаточно велика: при  $\lambda = 0,1$  "неквазистационарный хвост" концентрационной кривой находится при  $C'/C_0 < 10^{-3} - 10^{-4}$ . Чем больше  $\lambda$ , тем длиннее "хвост": при  $\lambda = 1$  он лежит за  $C'/C_0 < 0,1$ . Поэтому при

$$\lambda > 1 \text{ и } \omega = \frac{\sqrt{2} y}{\sqrt{Dt}} \left( \frac{\sqrt{Dt}}{\delta} \right)^{1/2} = \sqrt{2} \frac{y}{\sqrt{Dt}} \lambda^{-1/2} > 4 - 6$$

можно отдельно найти  $D'$  и  $\delta$  (впервые на такую возможность было указано В.Т.Борисовым и Б.Я.Любовым). Однако это очень трудный эксперимент (низкие температуры, малые времена диффузии, низкие концентрации), требующий высокочувствительных методов анализа. По-видимому, он может быть проведен с помощью радиоактивных изотопов или масс-спектрометрии вторичных ионов, но до настоящего времени таких данных нет. При  $\lambda > 1$  надо пользоваться точным решением [71], используя построенные для этой цели номограммы.

2. Для малых  $\lambda$  и не слишком больших  $\omega$  ( $\lambda \approx 0,1$ ,  $\omega \ll 1$ ;  $\lambda \approx 0,01$ ;  $\omega \ll 3$ ;  $\lambda \approx 0,001$ ,  $\omega \ll 4$ ) или не слишком малых концентраций можно пользоваться приближенным аналитическим решением, более удобным, чем номограммы, представляющие точное решение. При  $\lambda = 0,1$  оно отличается от точного не более, чем на 1% в интервале  $C'/C_0 = 0,1 - 1$ , и не более, чем на 10% при  $C'/C_0 = 0,01 - 1$ . Согласно данным работы [71] приближенное решение имеет вид:

$$C'/C_0 = \exp(-q_1 \omega - q_2 \omega^2 - q_3 \omega^3). \quad (213)$$

Здесь  $q_1 = \beta_1/\beta_0$ ;  $q_2 = 0,5(q_1^2 - \beta_2/\beta_0)$ ;  $q_3 = q_1 q_2 - q_1^3/6 + \beta^3/6\beta_0$ ;

$$\beta_n(\lambda) = \sum_{k=0}^m \frac{\alpha_{nk}}{\Gamma(1-n/4-k/2)} \lambda^k;$$

$$\alpha_{n0} = 1; \alpha_{nk} = \frac{n/2(n/2-1) \dots (n/2+1-k)}{k! 2^k}, k = 1, 2, \dots$$

при  $m = n/2$  (для четных  $n$ ) и  $m = \infty$  (для нечетных  $n$ ).

Аналогичное решение можно использовать для отношения послонных активностей  $q(y)/q_0$ .

Таким образом, в общем случае линейная связь между  $\ln C'$  или  $\ln q$  и глубиной проникновения  $y$ , считавшаяся характерным признаком зернограничной диффузии, не сохраняется. Экспоненты Фишера для концентрации (208):  $C'/C_0 = \exp(-\pi^{-1/4}\omega) = \exp(-0,751\omega)$  и Борисова — Любова для послонной активности  $q/q_0 = \exp(-\omega)$ , в которых такая связь существует, являются асимптотическими формами выражения (213) при  $q_2 = q_3 = 0$  и  $\lambda \rightarrow 0$ . Отличие этих экспонент от (213) мало в интервале концентраций  $C'/C_0 > 0,3$  и  $q/q_0 > 0,1$ . Отметим, что в работах [71, 72] численные значения коэффициентов при экспонентах несколько различаются:  $C'/C_0 = \exp(-0,816\omega)$  и  $q/q_0 = \exp(-0,978\omega)$ , соответственно.

Уточненный в работе [70] критерий малости вертикального потока имеет вид  $\beta > \Delta$ , где  $\Delta = (C_{уиппл} - C_{фишер})/C_{уиппл}$ . Это неравенство выполняется ниже зоны прямой объемной диффузии, т.е. при  $y \gg \sqrt{Dt}$  в широком интервале концентраций  $C'/C_0 > 10^{-5}$ .

Значение  $\Delta$  при  $y \gg \sqrt{Dt}$  характеризует искажение формы диффузионного клина, вызванное вертикальной составляющей потока. Искажение несколько вырастает с глубиной, однако, при соответствующем подборе значений  $\beta$  (узкий диффузионный клин) в определенном концентрационном интервале оно может быть сколь угодно малым.

Таким образом, в настоящее время имеются точные решения модели Фишера и их асимптотические разложения, позволяющие в зависимости от задачи корректно выбирать условия эксперимента, метод исследования и способ обработки результатов эксперимента.

Для определения диффузионных характеристик обычно находят концентрационные кривые, используя метод локального рентгеноспектрального анализа [73], или кривые послонной активности — с помощью радиоактивных изотопов [74]. Отметим, что в последние годы при исследовании узких диффузионных зон (например, диффузии в поверхностных слоях, в тонких пленках и т.д.) получили (и получают) все более широкое распространение методы, обладающие высоким пространственным разрешением (2–5 нм), в первую очередь, масс-

спектрометрия вторичных ионов [75], а также Оже-спектроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (ЭСХА).

Для получения концентрационных кривых (при отношениях  $C'/C_0 > 0,05-1,0$ ) удобнее метод локального рентгеноспектрального анализа, хотя автордиография обладает не худшим (а в электронно-микроскопическом варианте даже лучшим) разрешением. Однако при проведении систематических исследований на большом количестве образцов с границами разного типа малые временные затраты при электронно-зондовом анализе оказываются существенным преимуществом.

Схема съемки концентрационных кривых при изучении зернограничной диффузии (для одиночной границы) показана на рис. 22. Диффузионный клин пересекают электронным зондом за слоем объем-

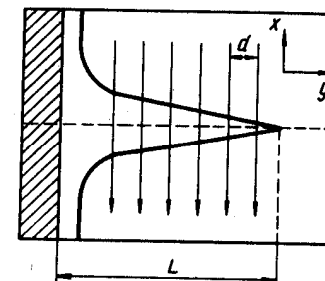


Рис. 22. Схема съемки последовательного ряда микрорентгенограмм при изучении зернограничной диффузии для одиночной границы:

$d$  — расстояния между пересекаемыми плоскостями;  $L$  — глубина "диффузионного клина" ("заштрихован слой диффузанта)

ной диффузии в 5–10 сечениях:  $L > (5-10)d$ . Вершины микрорентгенограмм отождествляют с концентрацией в границе. Детали, связанные с учетом эффекта разбавления, выбором величины концентрации на поверхности  $C_0$  и др., можно найти, например, в работе [76].

Эксперимент, проводимый с целью построения концентрационных кривых методом локального рентгеноспектрального анализа, отвечает требованию малости  $\lambda$ ; однако другой безразмерный параметр  $\beta$  может быть при этом достаточно большим, чтобы можно было использовать экспоненту Фишера. Это означает проведение диффузионных отжигов при достаточно низких (около  $0,5T_{пл}$ ), температурах и в достаточно узком температурном интервале (от 0,5 до  $0,7T_{пл}$ ). В случае проведения экспериментов при более высоких температурах измеряемые за слоем объемной диффузии концентрации попадают в интервал, где  $C'/C_0 < 0,1$  и, следовательно, применение линеаризуемых форм для обработки результатов эксперимента является незаконным. В этом случае в зависимости от концентрационного интервала  $D\delta$  определяют на основании приближенного аналитического решения (213), или по таблицам, построенным по результатам численного счета точного решения.

Корректный выбор условий эксперимента и метода математического описания результатов обеспечивает точность определения  $D'\delta$  не хуже 5%,  $E'$  — 5–10% и  $\delta D'_0$  — 50–100%. К сожалению, проверку на корректность не выдерживает значительное число исследований, выполненных на поликристаллах.

Еще одно замечание. В модели Фишера принимается  $C = C$  при  $x = 0$ , т.е., что в условиях равновесия концентрация на границе равна концентрации в объеме зерна. Тем самым не учитывается адсорбция. Связь между составами поверхностного и объемного растворов была подробно рассмотрена в гл. II. В простейшем случае (для разбавленных растворов) эта связь дается изотермой Генри:  $C' = KC$  при  $x = 0$ , где  $K$  — коэффициент распределения. Легко показать, что уравнение (209) остается при этом в силе. Однако в уравнении (210) следует  $\delta D'$  заменить на  $K\delta D'$ , тогда измеренная энергия активации граничной диффузии будет включать энергию взаимодействия примеси с границей. На это впервые в четкой форме указал Клоцман.

Модель Фишера формально предложена для бикристалла. Однако в принципе ее можно применять и для описания диффузии в поликристалле при условии, что потоки от соседних зерен не перекрываются, т.е.  $r_0 \gg \sqrt{Dt}$ , где  $r_0$  — средний радиус зерна.

Были предложены и другие модели, например, модель поликристалла, состоящего из плотноупакованных шаров-зерен, завернутых в "фольгу" границ (Б.С.Бокштейн, И.А.Магидсон, И.Л.Светлов). Границы образуют в этой модели сплошную сетку. Диффундирующее вещество распределяется между двумя фазами (границей и объемом) в соответствии с равновесными ( $C'/C = K$ ) и кинетическими ( $D' \gg D$ ) характеристиками этих фаз. Для крупных зерен модель шаров дает результат, близкий к фишеровской экспоненте; однако для малых зерен и (или) больших времен диффузии результаты существенно различны. Эта модель была применена для расчета параметров диффузии по границам блоков. Близкие идеи были использованы Левиным и Мак-Каллумом и недавно В.В. Слезовым и соавторами [77] для описания диффузии в поликристалле, содержащем зерна случайной формы и размера.

### 3. ДИФфуЗИЯ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ

Этому вопросу посвящено несколько обзоров [35, 68], поэтому ограничимся кратким перечислением основных результатов.

1. Ускоренная (по сравнению с объемной) диффузия по границам зерен сохраняется до высоких, предплавиельных температур. Авторадиографические исследования показали, что при изучении самодиффузии железа по крайней мере до 1200 °C, а в случае самодиффузии никеля до 1370 °C ( $0,95 T_{пл}$ ) наблюдается преимущественная диффузия по границам зерен [102].

2. Почти все исследователи отмечают активационный характер элементарного акта диффузии, который можно описать уравнением Аррениуса (193)  $D' = D'_0 \exp(-E'/RT)$ .

Энергии активации пограничной  $E'$  и объемной  $E$  диффузии, кДж/моль, для некоторых элементов приведены ниже:

| Диффундирующий элемент                | $E'$  | $E$         | $E'/E$ |
|---------------------------------------|-------|-------------|--------|
| Ag (г.ц.к.) . . . . . Ag              | 85,7  | 184,3       | 0,47   |
| Ni (г.ц.к.) . . . . . Ni              | 108,7 | 275,0       | 0,40   |
| Fe <sub>γ</sub> (г.ц.к.) . . . . . Fe | 158,9 | 283,8       | 0,56   |
| Co (г.ц.к.) . . . . . Co              | 163,0 | 267,5       | 0,61   |
| Pb (г.ц.к.) . . . . . Pb              | 65,6  | 108,7       | 0,60   |
| Cr (о.ц.к.) . . . . . Cr              | 192,3 | 306,0       | 0,63   |
| Fe <sub>α</sub> (о.ц.к.) . . . . . Fe | 167,2 | 250,8       | 0,67   |
| Cd (г.п.) . . . . . Cd                | 54,3  | 76,1 (II c) | 0,71   |
|                                       |       | 79,8 (I c)  | 0,68   |
| Zn (г.п.) . . . . . Zn                | 59,8  | 83,6 (II c) | 0,71   |
|                                       |       | 104,5 (I c) | 0,57   |
| Sn . . . . . Sn                       | 39,9  | 95,3        | 0,42   |
| Cu (г.ц.к.) . . . . . Cu              | 92,0  | 230,7       | 0,40   |
| Cu (г.ц.к.) . . . . . Cd              | 48,5  | 138,4       | 0,35   |
| Cu (г.ц.к.) . . . . . Zn              | 102,4 | 190,6       | 0,54   |
| Co (г.ц.к.) . . . . . Fe              | 130,8 | 239,1       | 0,55   |
| Fe <sub>γ</sub> (г.ц.к.) . . . . . Co | 137,9 | 303,0       | 0,46   |
| Ni (г.ц.к.) . . . . . Co              | 133,8 | 270,5       | 0,49   |
| Fe <sub>α</sub> (о.ц.к.) . . . . . Co | 196,5 | 263,3       | 0,74   |
| Fe <sub>α</sub> (о.ц.к.) . . . . . Ni | 181,0 | 258,7       | 0,70   |
| Mo (о.ц.к.) . . . . . W               | 321,9 | 471,9       | 0,68   |
| W (о.ц.к.) . . . . . Th               | 376,2 | 501,6       | 0,75   |

П р и м е ч а н и е: Ag, Ni, Fe<sub>γ</sub>, Co, Pb, Cu имеют г.ц.к. решетку; Cr, Fe<sub>α</sub>, Mo, W о.ц.к. решетку; Cd, Zn г.п. решетку; Sn тетрагональную решетку.

Предэкспоненциальные множители  $D'_0$  пограничной самодиффузии некоторых металлов при  $\delta = 5 \cdot 10^{-8}$  см приведены ниже:

| Температурный интервал, °C                  | $D'_0$ , см <sup>2</sup> /с |
|---------------------------------------------|-----------------------------|
| Ag (г.ц.к.) . . . . . 350–500               | 0,03                        |
| Ag . . . . . 290–490                        | 0,002                       |
| Ag . . . . . 340–420                        | 0,6                         |
| Au (г.ц.к.) . . . . . 367–444               | 0,006                       |
| Fe <sub>γ</sub> (г.ц.к.) . . . . . 918–1014 | 2                           |
| Fe <sub>γ</sub> . . . . . 949–1119          | 1,5                         |
| Ni (г.ц.к.) . . . . . 475–630               | 0,07                        |
| Ni . . . . . 850–1100                       | 0,01                        |
| Pb (г.ц.к.) . . . . . 200–260               | 1,6                         |
| Fe <sub>α</sub> (о.ц.к.) . . . . . 580–650  | 13                          |
| Fe <sub>α</sub> . . . . . 501–682           | 0,22                        |
| U (о.ц.к.) . . . . . —                      | 300–2 · 10 <sup>3</sup>     |
| W (о.ц.к.) . . . . . —                      | 330                         |

|           |         |      |
|-----------|---------|------|
| Cd (г.п.) | 50-110  | 1    |
| Cd        | 200-230 | 0,08 |
| Cd        | 51-125  | 0,67 |
| Zn        | 75-150  | 0,38 |

Примечание: Ag, Au, Fe $\gamma$ , Ni, Pb имеют г.ц.к. решетку; Fe $\alpha$ , U, W о.ц.к. решетку; Cd, Zn г.п. решетку.

Более подробные сведения можно найти в реферативном журнале "Diffusion and Defects Data".

3. Сравнивая значения  $D'$  со значениями коэффициентов объемной диффузии, мы приходим к выводу, что отношение  $D'/D \approx 10^3-10^5$  (при  $\delta = 5 \cdot 10^{-8}$  см) и с ростом температуры оно уменьшается.

4. Энергия активации пограничной диффузии заметно меньше энергии активации объемной диффузии. Отношение  $E'/E$  колеблется для различных веществ в пределах 0,35-0,7, причем для металлов с г.ц.к. решеткой оно несколько ниже (0,35-0,55), чем с о.ц.к. решеткой (0,55-0,7). Это отношение слегка возрастает с повышением температуры растворителя.

5. При обсуждении численного значения  $D'_0$  следует иметь в виду две трудности. Во-первых, сравнительно узкий температурный интервал измерения  $D'$  приводит к большой ошибке в измерении  $D'_0$ , поэтому многие значения не являются достоверными. Для надежных расчетов интервал измерений составляет обычно (0,5-0,7)  $T_{пл}$  в соответствии с критериями применимости расчетов по Фишеру.

Во-вторых, из эксперимента мы получаем лишь произведение  $\delta D'$  и, следовательно, произведение  $\delta D'_0$ , да и то в предположении, что ширина границы не зависит от температуры. Численное значение ширины границы является параметром теории. Оно колеблется от 0,5 нм (модель Фишера, кристаллографические модели структуры границ зерен) до  $10^{-4}$  (модель Герцрикена и Дехтяря, согласно которой при  $T = T_{пл}$   $D' = D$ ; модели неравновесной сегрегации). Если принять  $\delta = 0,5$  нм, то в большинстве случаев (за исключением урана) значения  $D'_0$  находятся в интервале  $10^{-3} - 1$  см<sup>2</sup>/с, характерном для объемной диффузии по вакансионному механизму. Действительно, согласно теории переходного состояния для объемной диффузии [78]

$$D_0 = f\gamma\Delta^2\nu \exp(S^*/R), \quad (214)$$

где фактор корреляции  $f$  и геометрический множитель  $\gamma$  имеют значения порядка единицы, квадрат длины скачка  $\Delta^2 \approx 10^{-15}$  см<sup>2</sup>, частота колебаний  $\nu \approx 10^{12}-10^{13}$  с<sup>-1</sup> и энтропия активации  $S^* \approx (1-3)R$ ;  $R = 8,32$  Дж·моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> газовая постоянная;  $D'_0$  может измениться вследствие изменения  $S^*$  (другая степень разупорядоченности переходного состояния в границе, чем в объеме) и  $f \neq f$ , однако, ждуть су-

щественного выхода за пределы интервала ( $1-10^{-3}$ ) см<sup>2</sup>/с без изменения механизма диффузии нет оснований.

Из изложенного ясно, сколь важно было бы знать ширину границы зерна в модели Фишера и в расчетах по Фишеру.

#### 4. ДИФфуЗИОННАЯ ШИРИНА ГРАНИЦЫ ЗЕРНА

Ширина границы зерна как области, в которой численное значение определяемого свойства отлично от его значения в объеме, различна для разных свойств. Так, кристаллографическая ширина границы, т.е. ширина области, в которой осуществляется переход от участка решетки с одной ориентировкой к участку с другой (от одного зерна к другому), составляет несколько межатомных расстояний и близка к значению 0,5 нм, принятому Фишером. Если же принять за ширину границы размер области неравновесной сегрегации, то она возрастает до микрона и даже десятков микрон.

Диффузионная ширина границы зерна — это линейный размер области, в которой наблюдается преимущественное, ускоренное (по сравнению с объемом) проникновение вещества. Подробное изучение диффузионной ширины границы было проведено методом электронно-микроскопической автордиографии [74]. Было, в частности, показано, что при самодиффузии в никеле диффузионная ширина границ зерен составляет 4-5 мкм (рис. 23), не зависит от температуры и слабо зависит от расстояния от поверхности образца. Подчеркнем также неоднородный характер распределения диффундирующего вещества в окрестности границы, где оно образует кластеры. Аналогичные выводы (о ширине границы и образовании кластеров) были сделаны при



Рис. 23. Диффузионная ширина границы зерна (самодиффузия в никеле, 1000 °С, электронно-микроскопическая автордиограмма, X3400)

анализе мессбауэровских спектров поглощения ядрами железа—57 на границах зерен никеля и ванадия, полученных одним из авторов этой книги. Различные элементы по-разному влияют на диффузионную ширину: олово, свинец, кадмий, висмут увеличивают ее в никеле (до 8—10 мкм), возрастает неоднородность диффузионной проницаемости пограничной области. Вольфрам, напротив, уменьшает ее до 3—4 мкм и делает более однородной.

Заметим, что большая ширина области преимущественного проникновения вещества при диффузии по границам отнюдь не предполагает большой ширины самой границы, а может быть просто следствием "диффузионного отсоса" вещества с границы в объем, в соответствии с моделью Фишера. Действительно, глубина объемной диффузии имеет значение порядка  $(Dt)^{1/2}$ . Если принять  $E \approx 34T_{\text{пл}}$ ,  $D_0 \approx 1 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $T \approx 0,6T_{\text{пл}}$  и  $t \approx 100 \text{ ч}$ , то  $(Dt)^{1/2} \approx 3 \text{ мкм}$ .

Таким образом, в процессе пограничной диффузии можно обнаружить диффундирующее вещество в достаточно широкой области в окрестности границы зерна, но сама по себе ширина этой области ничего не говорит о ее происхождении, в частности, не может служить критерием справедливости модели "отсоса", осуществляемого со скоростью объемной диффузии.

Подтверждением модели Фишера было бы выполнение закона  $C = C' \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt})$  для распределения концентрации диффундирующего вещества по нормали к границе. Однако это не всегда так. В работе [74] была изучена самодиффузия никеля по границам при  $1000^\circ\text{C}$  ( $0,74T_{\text{пл}}$ ), полученных методом электронно-микроскопической авто-радиографии. Статистическая обработка данных показала, что число засвеченных зерен фотоэмulsionи, пропорциональное числу продиффундировавших атомов  $^{63}\text{Ni}$ , убывало по нормали к границе по закону  $\exp(-\alpha x)$  с  $\alpha \approx 0,4-0,5 \text{ мкм}^{-1}$ .

В работе [79] был предложен другой механизм ухода вещества с границы, связанный с возможностью возникновения при диффузии примеси в приграничной зоне дислокаций, которые транспортируют атомы примеси. Появление дислокаций в приграничной зоне наблюдали и обсуждали многие экспериментаторы.

В предложенной модели граница зерна рассматривается как фаза со своими термодинамическими свойствами, отделенная от объема "стенкой" — поверхностью, на которой скачком меняется подвижность атомов как примеси, так и растворителя. Распределение примеси между границей и объемом не является термодинамически равновесным. Из-за большой разницы подвижностей примесь не успевает уходить с границы в объем. В результате на "стенку" действует давление, аналогичное осмотическому давлению в растворе. Оно зависит от растворимости в объеме и на границе, соотношения коэффициентов диффузии, времени и стремится к нулю, если коэффициент распределения

примеси между зерном и границей стремится к равновесному значению.

Простые оценки показывают, что даже при небольших отклонениях от равновесного распределения (порядка 1%) давление может достигать десятков мегапаскалей. Этого достаточно, чтобы у "стенки" возникли дислокации и они разбегались внутрь кристалла; соответственно в области, прилегающей к границе, создается повышенная плотность перемещающихся дислокаций. При этом возможны два варианта. В одном отсос примеси с границы будет по-прежнему описываться уравнением диффузии, но с эффективным коэффициентом, как в модели Харта, когда среднеквадратичное смещение есть сумма смещений в "здоровом" и "испорченном" объемах. В этом варианте важна плотность дислокаций, но не их движение. Во втором — движущиеся дислокации переносят с собой атомы примеси. В пределе, если коэффициент пограничной диффузии очень велик ( $D'/L \gg v$ ;  $L$  — глубина диффузионного проникновения по границе;  $v$  — скорость дислокаций), и дислокации не тормозятся со временем, ширина зоны ускоренного проникновения  $\sim vt$ . Если выбрать типичное для диффузионной ползучести значение  $v \approx 10^{-10} - 10^{-8} \text{ см/с}$  и принять  $t \approx 100 \text{ ч}$ , то диффузионная ширина границы составит от долей до десятков микрон, как и при "диффузионном отсосе".

Все изложенное относится к диффузионной ширине границы. До самого последнего времени вопрос о численном значении  $\delta$  в модели Фишера оставался открытым. Однако последние эксперименты [80], по-видимому, показывают, что при расчете по точному решению [72]  $\delta \approx 10 \text{ нм}$ . Вероятно, результат этот будет проверяться, однако, не вызывает сомнений, что уже первые сообщения представляют принципиальный интерес.

## 5. ДИФфуЗИЯ В ДВИЖУЩИХСЯ ГРАНИЦАХ И ИНДУЦИРОВАННОЕ ДИФфуЗИЕЙ ДВИЖЕНИЕ ГРАНИЦ

Скорость процесса диффузии, в том числе диффузии по границам зерен, в кристалле, находящемся в неравновесном состоянии, может существенно отличаться от таковой для равновесного кристалла [68].

На рис. 24 приведена зависимость от времени коэффициента самодиффузии никеля при  $600^\circ\text{C}$  в никеле, отожженном при  $1000^\circ\text{C}$  (штриховая линия), а также деформированном и неотожженном (сплошная линия) [68]. Коэффициент самодиффузии в первом случае не зависит от времени, как и должно быть, а во втором — для неравновесного состояния, после деформации — зависит и меняется аномальным образом: вначале возрастает, а затем падает. Объясняется это тем, что параллельно с диффузией в деформированном металле протекают сложные процессы рекристаллизации и роста зерен, связанные с перемещением границ зерен, возникновением и исчезно-

вением дефектов и т.д. Аналогичный эффект наблюдал Пришибылович и соавторы [81] при изучении диффузии меди по границам зерен в бикристаллах алюминия с неравновесной структурой. Неравновесную структуру создавали циклическим отжигом с последующей закалкой, пластической деформацией (сжатием) и зернограничным проскальзыванием. Термоциклирование уменьшало граничное проникновение и увеличивало объемное. Деформация влияла сложным образом

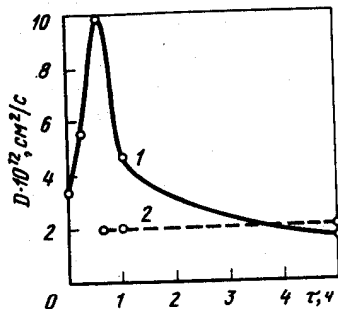


Рис. 24. Зависимость коэффициента самодиффузии никеля от времени в отожженном (2) и деформированном (1) материале

в зависимости от степени обжатия, типа границы и угла разориентировки. Проскальзывание увеличивало граничное проникновение.

Было показано [82], что если титановые сплавы термоциклировать в интервале температур, включающем полиморфные превращения, то возникает полигонизованная структура. При этом образуются дислокационные стенки, стабильные сами по себе, становятся еще более стабильными в результате сегрегации на них примесных атомов, в частности, углерода. Все это приводит к тому, что диффузионная проницаемость такой структуры, по сравнению с обычной, уменьшается. Характерно, что наиболее стабильная структура, с наименьшим коэффициентом диффузии, образуется при некотором определенном числе теплосмен: при малом числе циклов еще сохраняется большое количество дефектов, а при большом числе — сильно возрастает разориентировка фрагментов зерна.

Таким образом, когда металл находится в метастабильном состоянии, когда он претерпевает структурные и фазовые превращения, это сказывается на протекании диффузионных процессов.

Для диффузии по границам зерен в этом смысле наибольшее значение может иметь движение границ. Примеси могут увлекаться границей, двигаться вместе с ней, открываться от нее; соответственно может меняться скорость диффузии, могут возникать широкие "шлейфы" — зоны, обогащенные или обедненные примесными атомами.

В этом плане представляют интерес опубликованные в 1978 г. работы Хиллерта и Пэрди [83], Смиоды, Готшалка и Глейтера [84].

Первые изучали цинкование о.ц.к. железа в процессе рекристаллизации и показали, что скорость диффузии возрастает на 4 порядка по сравнению с диффузией цинка в железе с неподвижными границами. Во второй работе исследовали никелевый сплав типа нимоник, состоящий из  $\gamma$ -раствора на основе никеля и интерметаллида  $Ni_3Al$ - $\gamma'$ -фазы. Мигрировала граница, отделяющая рекристаллизованное зерно от деформированной матрицы, а перемещение фронта рекристаллизации контролировалось потоком атомов алюминия на границе зерна.

Для расчета коэффициента диффузии по границам авторы использовали соотношение Тэрнбалла:  $D' = (d^2/\delta)v$ , где  $d$  — расстояние между частицами  $Ni_3Al$ ;  $\delta$  — ширина границы зерна (0,5 нм — для расчета) и  $v$  — скорость перемещения фронта рекристаллизации. В этом случае  $D'$  оказался на три порядка больше, чем для неподвижных границ (при 900 °C  $4,95 \cdot 10^{-4}$  и  $1,1 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, соответственно). Более высокое значение  $D'$  получилось в основном за счет  $D'_0$  ( $1,5 \cdot 10^4$  против  $10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с), а энергия активации даже увеличилась ( $E' = 171$  и 117 кДж/моль; все сравнительные данные — для самодиффузии никеля по неподвижным границам зерен). Такой результат, по мнению авторов, может служить указанием на изменение механизма диффузии в движущихся границах: атомы в такой границе могут совершать скачки на большие расстояния, что, естественно, приводит к увеличению коэффициента пограничной диффузии.

Наряду с этими имеются противоречащие результаты. Де-Рэка и Пампилло [85] измеряли скорость самодиффузии в никеле в процессе роста зерен и нашли, что она согласуется с литературными данными для неподвижных границ. Миттемейер и Бирс [86], а также Гроверор [87] изучали диффузию по мигрировавшим границам в тонких медно-

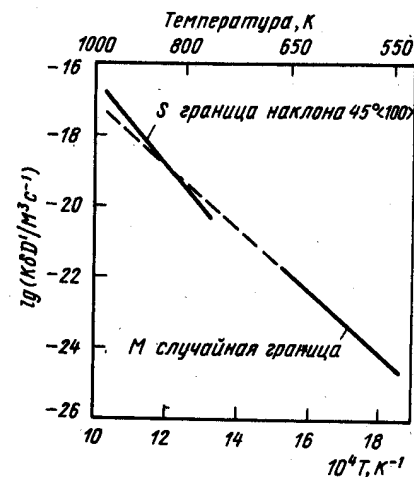


Рис. 25. Температурная зависимость коэффициента пограничной диффузии индия в меди в неподвижных S и движущихся M [4,6% (ат.)] границах зерен [88]

никелевых пленках и не обнаружили увеличения скорости по сравнению с ожидавшимся для неподвижных границ. Гаст и соавторы [88] изучали диффузию индия в симметричной  $45^\circ$  ( $100$ ) границе наклона в меди методом масс-спектрометрии вторичных ионов в интервале температур 773–973 К. Рассчитанные значения  $K\delta D'$  ( $K$  – коэффициент распределения индия между границей и объемом) находились в интервале от  $8,3 \cdot 10^{-15}$  до  $8,8 \cdot 10^{-12}$   $\text{см}^3/\text{с}$  и подчинялись уравнению Аррениуса с параметрами:  $K\delta D'_0 = 0,49 \text{ см}^3/\text{с}$  и  $E^1 = (203 \pm 7) \text{ кДж/моль}$ . Сравнение со значениями параметров диффузии в движущихся границах (при образовании прерывистых выделений) (рис. 25) показало, что подвижности имеют одинаковый порядок.

Другой аспект проблемы связан с объектом сравнения: ни в работе Хиллберта, ни в работе Смиоды скорости диффузии в движущихся границах не сравнивали с неподвижными границами того же типа, в сплаве того же состава и при том же методе измерения коэффициента диффузии. Между тем параметры диффузии по границам зерен весьма ко всему этому чувствительны. Так, в другой работе Гаста с соавторами [89] была обнаружена очень большая подвижность индия в некоторых неподвижных границах в никеле. Методом МСВИ была исследована  $30^\circ$  ( $110$ ) граница в интервале температур 967–1081 К. Оказалось, что  $K\delta D' = 5,4 \cdot 10^{-5} \exp(-161/RT) \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $[E^1] = \text{кДж/моль}$ . При значениях  $\delta \approx 0,5 \text{ нм}$  и  $K \approx 1$  численное значение  $D'$  гораздо больше, чем по литературным данным для диффузии индия по границам зерен в поликристаллическом никеле. Возможно, что у Хиллберта и Смиоды были границы, по которым диффузия шла быстро независимо от их движения. В. Гаст считает, что практически отсутствуют случаи, когда можно было бы сравнить (по литературным данным) диффузию в неподвижной и движущейся границе для одной и той же системы и границ одного типа, а в тех немногих случаях, когда это возможно, различие диффузионных подвижностей находится в пределах порядка.

Наконец, есть еще один важный аспект проблемы. При некоторых условиях миграцию границ может инициировать сама диффузия примесей по ним [90]. Этот эффект получил название DIGM—Diffusion



Рис. 26. Схема возникновения DIGM ( $A$  — поверхность образца со слоем диффузанта: диффузия атомов по границе приводит к движению границы;  $I$  — начальное положение границы;  $I'$  — положение движущейся границы в момент  $t$ ); в области  $l = vt$  (ширина области раствора, образовавшейся вследствие движения границы) химический потенциал атомов растворителя уменьшается

Induced Grain Boundary Migration. Если атомы примеси диффундируют внутрь границы из некоторого источника на поверхности (рис. 26) при условии, что  $\sqrt{Dt}$  очень мал, то граница начнет двигаться со скоростью  $v$ , оставляя позади зону, обогащенную примесью. Термодинамической движущей силой процесса является уменьшение химического потенциала атомов растворителя при образовании твердого раствора.

Поскольку существующие методы определения параметров зернограницной диффузии развиты лишь для неподвижных границ, их применение к движущимся границам может приводить к значительным ошибкам.

Решение задачи корректного определения параметров зернограницной диффузии в общем виде представляет значительные трудности. Одна из попыток решения в рамках модели Фишера представлена в работе [91]. Относительно движения границы в этой работе сделаны два сильных упрощения: 1) граница перемещается с постоянной скоростью  $v$  в направлении нормали, причем скорость эта гораздо больше скорости диффузии; 2) диффундирующее вещество не взаимодействует с границей, т.е. граница легко отрывается от него и принимает текущее значение концентрации. Последнее предположение справедливо только в случае самодиффузии и, по-видимому, может быть принято в случае очень слабого взаимодействия примеси с границей. Как и при решении задачи Фишера [69], рассматривается квазистационарная стадия процесса, т.е.  $(\partial C/\partial t) = 0$ , реализующаяся в большинстве экспериментов.

Для концентрации  $C'$  в границе решение имеет вид:

$$C' = C_0 \exp \left\{ -\gamma \left( \frac{v}{D\delta} \right)^{1/2} x \right\}, \quad (215)$$

где  $C_0$  — концентрация на поверхности;  $\delta$  — ширина границы;  $D'$  — коэффициент диффузии по границе.

Для концентрации  $C$  в объеме:

$$C = C'(y) \exp(-x \frac{v}{D}) \text{ при } x > 0, \quad (216)$$

$$C = C'(y) \text{ при } x < 0. \quad (217)$$

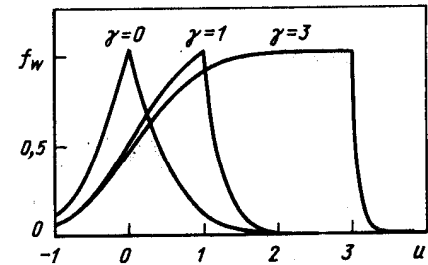


Рис. 27. Поперечные концентрационные профили вокруг движущейся границы зерна при  $y = LU$  разных значениях параметра  $\gamma$  [91]



Таким образом, на стационарной стадии движущаяся граница оставляет за собой шлейф, в котором диффундирующее вещество распределено так же, как в границе, т.е. по стационарной экспоненте. Естественно, что шлейф зависит от  $\gamma = v/v_d$ ; экспоненциальный спад начинается с  $x = \gamma v_d t$  (рис. 27);  $v_d = d(\sqrt{Dt})/dt$ .

Концентрация в движущейся границе с глубиной падает быстрее, чем в неподвижной. При этом количество вещества  $q$ , поглощенного движущейся границей, больше, чем неподвижной. Таким образом, быстро движущаяся граница зерна интенсивно захватывает диффундирующие атомы с внешней поверхности образца и размазывает их в относительно тонком поверхностном слое.

Как видно из сравнения (208) и (215) с учетом (209), отличие от решения задачи для неподвижных границ заключается в замене  $v_d$  на  $v$ . Теперь отвод диффундирующего вещества из границы контролируется не диффузией в зерне, а миграцией границы. Так как  $\gamma$  может быть велико, то и ошибка в определении  $D'\delta$  без учета движения границы может составить несколько порядков в любую сторону.

Все вышеизложенное позволяет разделить сомнения Баллуффи, автора недавнего обзора [92] по зернограничной диффузии, относительно корректности сведений об ускорении диффузии в движущейся границе на несколько порядков.

Автор упомянутого обзора [92], обсуждая проблемы, связанные с ДИГМом, обращает внимание на то, что ситуация, возникающая при ДИГМе, близка по смыслу к эффекту Киркендола.

Действительно, при диффузии цинка в медь из пара возникал ДИГМ [90], причем на движущихся границах наблюдали образование твердого раствора  $\alpha$ -латуни, а перпендикулярно границе росли усы. В обратном эксперименте, когда цинк уходил из латуни в пар, наблюдали интенсивную пористость в обедненной зоне. Кроме того, скорость ДИГМа зависит от приложенных внешних растягивающих или сжимающих напряжений.

Таким образом, все обстоит так, как в положении, когда два элемента замещения движутся с разной скоростью: их потоки по границам не равны, число атомов в некотором объеме меняется (увеличивается или уменьшается; ДИГМ меняет направление в зависимости от соотношения потоков), соответственно возникают сжимающие и растягивающие напряжения. Иначе говоря, ситуация близка к возникающей в эффекте Киркендола.

Как известно, эффект Киркендола при взаимной диффузии является следствием разницы подвижностей компонентов, что приводит к смещению первоначальной границы раздела между ними. Если движение первоначальной границы раздела заторможено, развиваются сопутствующие эффекты, например, порообразование — эффект Френкеля [93]. В зависимости от условий эффекты Киркендола и Френкеля могут проявляться в разной степени или вообще не проявлять-

ся. В работе [94] была предложена общая термодинамическая теория осмотических эффектов, возникающих в металлических сплавах вследствие разницы подвижностей компонентов. Согласно этой концепции в результате стремления системы к выравниванию химических потенциалов компонентов и вследствие разницы подвижностей возникает осмотическое давление, которое может приводить (при наличии соответствующего атомного механизма) к движению границы (эффект Киркендола), к порообразованию (эффект Френкеля), возникновению дислокаций в приграничной зоне [79] и т.д. Дальнейшее рассмотрение осмотических эффектов при пограничной диффузии кажется полезным.

## 6. ДИФфуЗИЯ ПО ОДИНОЧНЫМ ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН. СВЯЗЬ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНИЦ

**Ранние эксперименты.** В ранних экспериментах, выполненных в пятидесятые годы, изучали анизотропию диффузии, для чего измеряли глубину проникновения в направлениях параллельном и перпендикулярном оси наклона границы, а также глубину пограничного проникновения или коэффициент пограничной диффузии в зависимости от угла разориентировки соседних зерен. Хотя эти эксперименты не носили систематического характера, тем не менее связь со структурой границ зерен просматривается в них вполне отчетливо. Результаты этих экспериментов очень подробно обсуждены в работе [52], поэтому мы остановимся на них кратко.

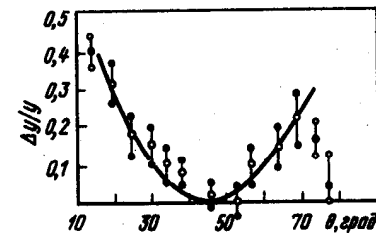
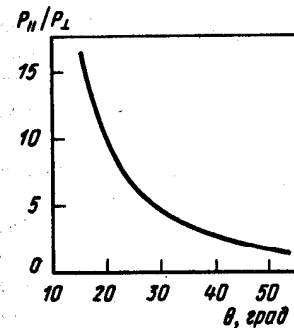


Рис. 28. Ориентационная зависимость анизотропии самодиффузии по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  в серебре при  $450^\circ\text{C}$ ;  $P_{||}$  и  $P_{\perp}$  глубина проникновения вдоль и поперек границ

Рис. 29. Ориентационная зависимость глубины проникновения  $y$  цинка по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  в меди:  
 $\Delta y/y = [(y_{||} - y_{\perp})/y_{||}]$

Хоффман и Тэрнбол исследовали самодиффузию серебра вдоль и поперек симметричных границ наклона  $\langle 100 \rangle$ . Их данные представлены на рис. 28:  $P_{\parallel}$  и  $P_{\perp}$  — соответствующие глубины проникновения. Анизотропия диффузии плавно уменьшается с увеличением угла разориентировки, но все же сохраняется вплоть до максимального угла в  $45^{\circ}$ .

Аналогичные измерения были проведены Кулингом и Смолуховским. Они изучали диффузию цинка вдоль и поперек границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в меди методом автордиографии. Наибольшая анизотропия была обнаружена при малых углах разориентировки (рис. 29). Ланге и Юриш (цит. по [35]) измеряли скорость диффузии по границам наклона  $\langle 110 \rangle$  в бикристаллах алюминия и нашли также, что анизотропия существует при всех углах и с увеличением угла уменьшается. Результаты Хоффмана и Тэрнбола были подтверждены Хендриксеном и Маклингом при исследовании диффузии в монокристаллах серебра, подвергнутых изгибу, после полигонизации. Глубину проникновения измеряли параллельно и перпендикулярно оси изгиба; ускоренная диффузия была обнаружена в первом случае.

Все эти результаты во всяком случае указывают на кристаллическую структуру границ; в противном случае диффузия была бы изотропной.

Эксперименты по изучению ориентационной зависимости глубины проникновения показали, что глубина, а) следовательно, и коэффициент пограничной диффузии, зависят от угла разориентировки соседних зерен. Впервые такие эксперименты провели Эчтер и Смолуховский. Изучая диффузию серебра в меди, они не обнаружили преимущественного проникновения по границам при углах разориентировки  $\theta < 10^{\circ}$  и  $\theta > 70^{\circ}$ . В интервале углов от  $10^{\circ}$  до  $70^{\circ}$  глубина пограничного проникновения превышала глубину объемной диффузии; превышение возрастало с увеличением  $\theta$ , достигало максимума при  $45^{\circ}$ , а затем уменьшалось до нуля при  $70^{\circ}$ . На основе этих экспериментов Смолуховский предложил известную модель "конденсации дислокаций" в большеугловой границе при увеличении угла разориентировки, сходную с другой известной моделью "слияния ядер дислокаций", принадлежащей Ли.

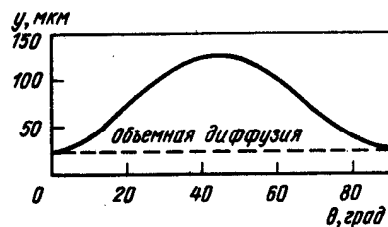


Рис. 30. Ориентационная зависимость глубины проникновения  $y$  при самодиффузии никеля по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  при  $1050^{\circ}\text{C}$

В дальнейшем ориентационную зависимость пограничной диффузии изучали многие исследователи. Упергровом и Синнотом при изучении самодиффузии никеля по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  было обнаружено монотонное возрастание глубины проникновения, максимум в районе  $45^{\circ}$  и дальнейшее падение до объемного уровня при углах, близких к  $90^{\circ}$  (рис. 30). В остальных работах были обнаружены дополнительные минимумы при некоторых углах: Хэйнсом и Смолуховским — при исследовании самодиффузии железа по границам наклона  $\langle 110 \rangle$  в сплаве железа с 3% Si (рис. 31); Архаровым и Пеньтиной — при диффузии серебра по границам наклона  $\langle 110 \rangle$  в меди (рис. 32); Юкавой и Синнотом — при диффузии висмута по симметричным границам наклона  $\langle 100 \rangle$  в меди (во всех случаях изучали диффузию параллельно оси наклона).

Наличие минимумов на ориентационной зависимости диффузионной проницаемости является важным свидетельством в пользу структурных моделей, предсказывающих существование при некоторых углах специальных высокоупорядоченных границ, состоящих из элементарных "структурных единиц". Под "структурной единицей" понимают группу из нескольких атомов, образующих характерную конфигурацию, — аналог элементарной ячейки в объеме. К таковым относятся, например, модель РСУ — решетки совпадающих узлов, модель ПРН — полной решетки наложений, модель "фаворитных" границ [95] и другие. Недавно в рамках модели структурных единиц [19, 95, 96] Баллуффи [92] удалось объяснить ранние результаты, полученных Тэрнболом и Хоффманом, рассматривая изученные ими 4 границы ( $9^{\circ}$ ,  $13^{\circ}$ ,  $16^{\circ}$  и  $28^{\circ}$ ), как смесь "фаворитных" с  $\Sigma = 1$  и  $\Sigma = 5$  ( $\Sigma$  — величина, обратная плотности совпадающих узлов, как и в модели РСУ).

Позднее минимумы диффузионной проницаемости наблюдали Хер-

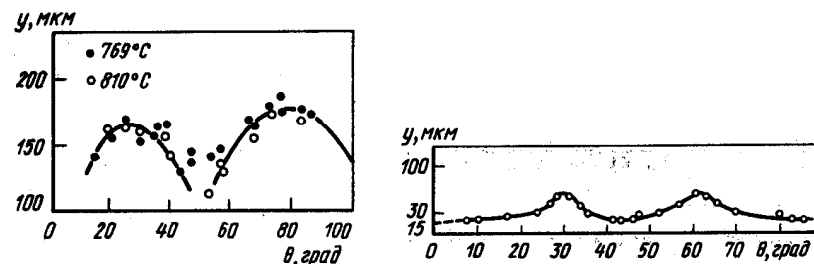


Рис. 31. Ориентационная зависимость глубины проникновения  $y$  при самодиффузии железа по границам наклона  $\langle 110 \rangle$  в сплаве Fe + 3% Si

Рис. 32. Ориентационная зависимость глубины проникновения  $y$  серебра при диффузии по границам наклона  $\langle 110 \rangle$  в меди

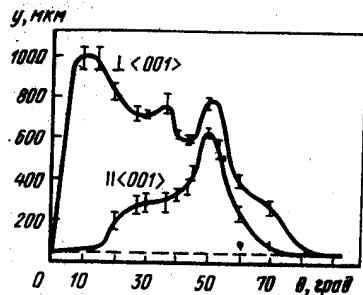


Рис. 33. Ориентационная зависимость глубины проникновения  $y$  цинка при диффузии по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  в алюминии ( $250^\circ\text{C}$ ) [97]

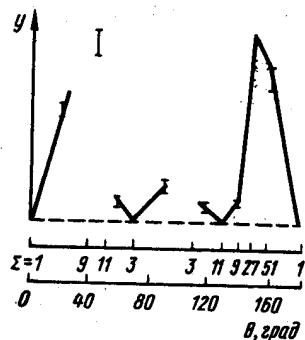


Рис. 34. Ориентационная зависимость глубины проникновения  $y$  произвольные единицы цинка при диффузии по границам наклона  $\langle 110 \rangle$  в алюминии. Отрезки прямых проведены в соответствии с предсказаниями модели структурных единиц

бевал и Бисконди [97]. Они изучали пограничную диффузию цинка в направлении, перпендикулярном и параллельном осям наклона  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  в алюминии (рис. 33). Как видно из этого рисунка, минимумы на ориентационной зависимости проницаемости, параллельной  $\langle 100 \rangle$ , не соответствуют границам частичного сопряжения (в модели РСУ). В системе  $\langle 110 \rangle$  (рис. 34) минимумы отвечают особым гра-

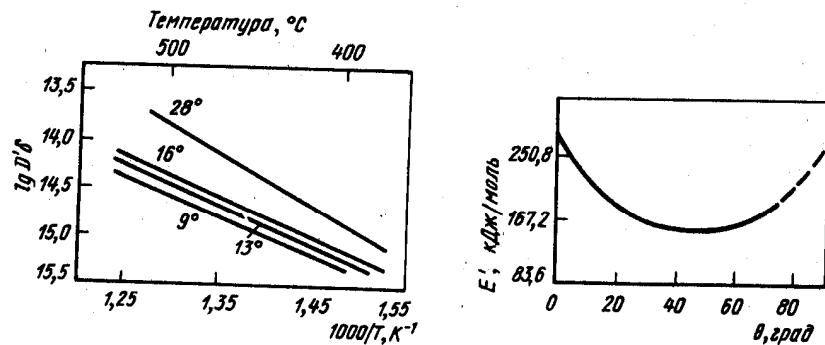


Рис. 35. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  в серебре

Рис. 36. Ориентационная зависимость энергии активации  $E_{ак}$  диффузии никеля по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  в меди

ницам, но они наблюдаются не при всех углах, предсказываемых моделью Кронберга—Вильсона. На рис. 34 приведены, однако, совпадающие с экспериментальными точками отрезки прямых, построенных в соответствии с предсказаниями модели структурных единиц. Соответствующие расчеты сделали Саттон и Витек [95] (цит. по Баллуффи [92]); рассматривая изученные границы, как смеси "фаворитных" с  $\Sigma = 1 (\theta = 0^\circ)$ ,  $\Sigma = 3 (\theta = 70,53^\circ)$ ,  $\Sigma = 11 (\theta = 129,52^\circ)$ ,  $\Sigma = 27 (\theta = 148,41^\circ)$  и  $\Sigma = 1 (\theta = 180^\circ)$ .

Результаты (температурная зависимость диффузии по границам наклона) Тэрнбола и Хоффмана представлены на рис. 35. Видно, что наклон прямых в координатах  $\lg D^0 \delta \div T^{-1}$  приблизительно одинаков для углов разориентировки  $9^\circ$ ,  $13^\circ$  и  $16^\circ$  и немного возрастает для границы  $28^\circ$ . Ориентационная зависимость энергии активации диффузии никеля по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  в меди, полученная Юкавой и Синнотом, представлена на рис. 36. Аналогичная зависимость была получена Упергровом и Синнотом для самодиффузии никеля. Энергия активации пограничной диффузии вначале падает (до  $\theta < 20^\circ$ ), а затем остается приблизительно постоянной. Уменьшение энергии активации при увеличении угла разориентировки наблюдали также Старк и Упергров, изучавшие самодиффузию свинца.

Подводя итоги первого двадцатилетия экспериментального исследования диффузии в бикристаллах следует отметить, что общим недостатком этих исследований было отсутствие систематичности. Лишь появление структурных моделей, обусловивших возможность количественной оценки степени упорядоченности границы, инициировало постановку экспериментов по систематическому измерению диффузионных характеристик в зависимости от угла разориентировки для границ разного типа. Этому немало способствовало разработка новых методов исследования, включая способы получения бикристаллов с точно известными параметрами, а также успехи физико-химии чистых веществ, благодаря чему появилась возможность проведения экспериментов на очень чистых объектах, в которых структурные особенности границ не "замазаны" примесями.

Первой из таких работ была диссертация Юриша из Фрайберга. Результаты этой работы, к сожалению, не опубликованы, и мы знаем о ней только по монографии Глейтера и Чалмерса [35]. В период с 1974 г. авторами настоящей книги с сотрудниками была выполнена серия работ по изучению диффузии (в основном) цинка в бикристаллах алюминия, по границам наклона и кручения с осями  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ , в широком интервале углов разориентировки и температур [6, 98–102]. К изложению результатов этих работ мы и переходим.

*Диффузия по одиночным границам зерен в алюминии (ориентационная, температурная и барическая зависимость).* Юриш (цит. по [35]) изучал диффузию цинка по границам наклона  $\langle 110 \rangle$  в бикристаллах алюминия с содержанием примесей  $< 0,002\%$ . Полученная им

ориентационная зависимость коэффициента пограничной диффузии ( $D'$ ) приведена на рис. 37. Концентрационные профили находили методом снятия слоев;  $D'$  рассчитывали по Уипплу в предположении, что  $\delta = 0,5$  нм. На рисунке отчетливо видны минимумы на ориентационной зависимости, но соотносить их с углами разориентировки, отвечающими высокой плотности совпадающих узлов, можно лишь приблизительно. По мнению Глейтера это несоответствие обусловлено тем, что во всех случаях ось наклона бикристаллов отклонялась от направления  $\langle 110 \rangle$  на угол от 5 до  $11^\circ$ .

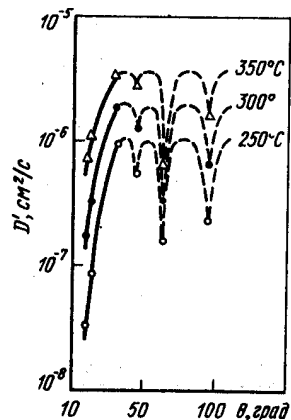


Рис. 37. Ориентационная зависимость коэффициента диффузии цинка по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  в алюминии (по Юришу)

В работах [6, 98–102] приведены результаты определения параметров зернограничной диффузии цинка вдоль границ наклона и кручения в бикристаллах алюминия (А999) с осями  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  в интервале температур 250–340 °С. Интервал исследуемых углов разориентировки в системе  $\langle 100 \rangle$  составлял  $10\text{--}45^\circ$ , а в системе  $\langle 111 \rangle$   $10\text{--}60^\circ$  (для границ кручения  $30\text{--}60^\circ$ ), причем в исследуемый интервал попадало не менее 10–12 значений углов. Отклонение поверхности от заданной плоскости не превышало  $2^\circ$ . Точность в определении угла разориентировки составляла  $\pm 1^\circ$ . Коэффициенты пограничной диффузии (точнее произведение  $D'\delta$ ) рассчитывали по Фишеру (при низких температурах, когда  $0,3 \leq C'/C_0 \leq 1,0$  и  $\beta \approx 10^2\text{--}10^3$ ), либо по Уипплу (при высоких температурах,  $0,05 \leq C'/C_0 \leq 0,3$ ,  $\beta < 20$ ).

На рис. 38 изображены диффузионные клинья для границ наклона  $\langle 100 \rangle$  с углами разориентировки  $23,5^\circ$  и  $27,5^\circ$ , снятые в отраженных электронах (рис. 38) для разных температур отжига. Хорошо видно, что диффузионная проницаемость границы с  $\theta = 23,5^\circ$  при всех температурах меньше, чем границы с  $\theta = 27,5^\circ$ . С повышением температуры диффузионный клин становится шире и короче; угол при вершине клина становится более тупым.

Значения параметров диффузии цинка по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  в алюминии приведены в табл. 1, 2, а по границам кручения – в табл. 3, 4.

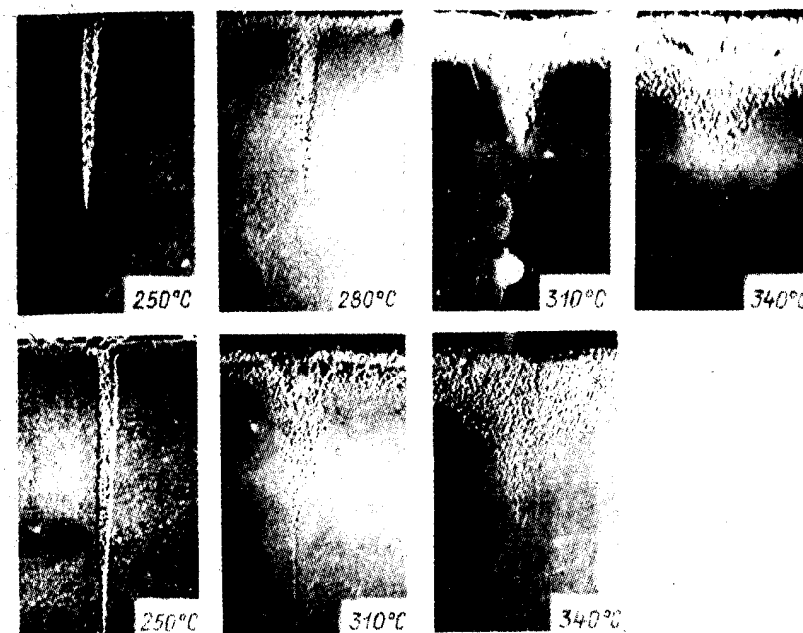


Рис. 38. Диффузионная проницаемость границы наклона  $\langle 100 \rangle$  с углом разориентировки  $\theta = 23,5^\circ$  (верхний ряд) и  $27,5^\circ$  (нижний ряд) при разных температурах. Диффузия цинка в алюминии; X300

Таблица 1. Параметры диффузии цинка по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  в алюминии ( $D'$  – коэффициент диффузии,  $\delta$  – ширина границы,  $E'$  – энергия активации,  $D'_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $\theta$  – угол разориентировки)

| $\theta$ , град | $D' \cdot \delta \cdot 10^{14}$ , $\text{cm}^2/\text{c}$ при $T$ , °C |      |      |      | $E'$ , кДж/моль | $D'_0 \cdot \delta \cdot 10^{10}$ , $\text{cm}^2/\text{c}$ |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------|------|------|------|-----------------|------------------------------------------------------------|
|                 | 250                                                                   | 280  | 310  | 340  |                 |                                                            |
| 11              | 4,9                                                                   | 8,0  | 11,3 | 20,0 | $39,7 \pm 3,3$  | 4,6                                                        |
| 16              | 8,7                                                                   | 15,0 | 21,5 | 30,4 | $38,5 \pm 2,9$  | 5,8                                                        |
| 20              | 11,3                                                                  | 18,4 | 30,7 | 45,3 | $37,6 \pm 2,1$  | 7,0                                                        |
| 22              | 8,9                                                                   | 15,0 | 21,5 | 35,5 | $38,9 \pm 2,5$  | 8,9                                                        |
| 23,5            | 5,0                                                                   | 9,3  | 15,0 | 25,2 | $47,2 \pm 2,1$  | 2,7                                                        |
| 28              | 7,5                                                                   | 13,0 | 18,8 | 29,1 | $38,5 \pm 2,5$  | 5,4                                                        |
| 27,5            | 10,6                                                                  | 16,7 | 25,0 | 38,8 | $38,5 \pm 2,1$  | 9,3                                                        |
| 28,5            | 7,6                                                                   | 12,2 | 19,5 | 29,8 | $43,5 \pm 2,1$  | 16                                                         |
| 31              | 12,0                                                                  | 18,5 | 29,2 | 41,5 | $37,6 \pm 3,3$  | 6,5                                                        |
| 34              | 11,3                                                                  | 18,5 | 27,0 | 43,2 | $39,7 \pm 2,5$  | 10                                                         |
| 37              | 4,9                                                                   | 9,3  | 20,0 | 29,0 | $54,3 \pm 5,0$  | 130                                                        |
| 40              | 9,7                                                                   | 15,9 | 23,9 | 37,5 | $39,7 \pm 2,5$  | 11                                                         |
| 42              | 12,1                                                                  | 19,4 | 29,4 | 46,0 | $38,5 \pm 2,1$  | 9,6                                                        |

Таблица 2. Параметры диффузии цинка по границам наклона (111) в алюминии (обозначения см. в табл. 1)

| $\theta$ , град | $D' \cdot \delta \cdot 10^{14}$ , см <sup>2</sup> /с при $T$ , °C |      |      |      | $E'$ , кДж/моль | $D_0' \delta \cdot 10^9$ , см <sup>2</sup> /с |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------|------|------|------|-----------------|-----------------------------------------------|
|                 | 250                                                               | 280  | 310  | 340  |                 |                                               |
| 12              | 0,8                                                               | 2,0  | —    | —    | —               | —                                             |
| 16              | 1,1                                                               | 2,4  | 3,9  | —    | 53,1±5,0        | 2,3                                           |
| 23              | 1,9                                                               | 3,5  | 7,6  | —    | 57,3±5,4        | 10                                            |
| 28              | 1,2                                                               | 3,2  | 6,5  | —    | 72,7±4,2        | 220                                           |
| 31              | 8,7                                                               | 15,5 | 30,0 | 50,0 | 54,3±2,1        | 22                                            |
| 33              | 4,0                                                               | 7,3  | 12,0 | 22,6 | 48,1±4,2        | 2,7                                           |
| 36,5            | 4,3                                                               | 8,1  | 17,0 | 26,8 | 55,2±4,2        | 14                                            |
| 37,5            | 1,6                                                               | 3,6  | 9,0  | 20,5 | 79,4±3,3        | 1100                                          |
| 39              | 5,2                                                               | 10,4 | 19,1 | 32,4 | 56,8±2,1        | 26                                            |
| 42              | 5,8                                                               | 10,0 | 15,0 | 29,5 | 48,1±4,2        | 3,6                                           |
| 43,5            | 4,0                                                               | 8,0  | 13,1 | 24,5 | 53,5±4,2        | 8,8                                           |
| 46              | 1,6                                                               | 3,5  | 7,5  | 15,5 | 67,3±2,1        | 85                                            |
| 47,5            | 3,0                                                               | 5,7  | 10,1 | 19,0 | 57,7±2,5        | 16                                            |
| 53              | 2,0                                                               | 3,8  | 8,2  | 14,2 | 58,1±3,8        | 13                                            |
| 55              | 1,5                                                               | 3,3  | 8,6  | 14,2 | 67,7±4,6        | 90                                            |

При всех температурах, для всех типов границ и углов разориентировки коэффициенты пограничной диффузии намного превышают объемную. Если принять  $\delta = 0,5$  нм, то при 250 °C  $D'$  изменяется

Таблица 3. Параметры диффузии цинка по границам кручения (100) в алюминии (обозначения, см. в табл. 1)

| $\theta$ , град | $D' \cdot \delta \cdot 10^{14}$ , см <sup>2</sup> /с при $T$ , °C |      |      |      | $E'$ , кДж/моль | $D_0' \delta \cdot 10^9$ , см <sup>2</sup> /с |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------|------|------|------|-----------------|-----------------------------------------------|
|                 | 250                                                               | 280  | 310  | 340  |                 |                                               |
| 14              | 2,7                                                               | 6,3  | 11,0 | 20,9 | 61,4±2,9        | 6,0                                           |
| 20              | 3,8                                                               | 8,4  | 13,3 | 22,2 | 50,2±3,3        | 1,1                                           |
| 22              | 2,1                                                               | 5,4  | 11,3 | 19,1 | 65,6±3,3        | 9,0                                           |
| 26              | 3,9                                                               | 10,9 | 17,1 | 29,2 | 58,1±2,1        | 7,5                                           |
| 27              | 2,2                                                               | 7,8  | 14,8 | 25,1 | 69,8±2,9        | 26                                            |
| 31              | 1,7                                                               | 7,3  | 11,6 | 19,0 | 74,8±4,6        | 42                                            |
| 33              | 5,1                                                               | 10,6 | 19,2 | 29,5 | 53,1±1,7        | 1,9                                           |
| 35              | 3,9                                                               | 8,6  | 18,5 | 29,5 | 65,8±5,4        | 14                                            |
| 37,5            | 1,1                                                               | 5,1  | 11,4 | 22,0 | 86,5±7,1        | 31                                            |
| 39,5            | 4,9                                                               | 10,8 | 23,4 | 43,2 | 67,7±2,5        | 42                                            |
| 42,5            | 1,9                                                               | 6,3  | 13,2 | 32,1 | 90,7±2,9        | 20                                            |
| 46              | 2,7                                                               | 7,3  | 18,0 | 41,8 | 78,2±4,2        | 100                                           |

Таблица 4. Параметры диффузии цинка по границам кручения (111) в алюминии (обозначения см. в табл. 1)

| $\theta$ , град | $D' \cdot \delta \cdot 10^{14}$ , см <sup>2</sup> /с при $T$ , °C |      |      |      | $E'$ , кДж/моль | $D_0' \delta \cdot 10^9$ , см <sup>2</sup> /с |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------|------|------|------|-----------------|-----------------------------------------------|
|                 | 250                                                               | 280  | 310  | 340  |                 |                                               |
| 31              | 0,9                                                               | 2,4  | 6,0  | 20,3 | 90,3±4,6        | 8,5                                           |
| 32              | 0,8                                                               | 2,9  | 6,1  | 22,4 | 97,4±5,4        | 43                                            |
| 37              | 0,14                                                              | 0,5  | 1,8  | —    | 108±5,0         | 90                                            |
| 41              | 0,02                                                              | —    | —    | —    | —               | —                                             |
| 42,5            | 0,06                                                              | 0,12 | 1,25 | —    | 123±9           | 870                                           |
| 43,5            | 0,22                                                              | 1,2  | 4,3  | 17,4 | 125±7           | 6900                                          |
| 44              | 1,0                                                               | 3,9  | 5,8  | 22,0 | 85,7±4,2        | 3,5                                           |
| 46              | 0,02                                                              | 0,06 | 0,6  | —    | 123±9           | 440                                           |
| 50              | 0,6                                                               | 1,4  | 3,7  | 14,0 | 92,8±4,2        | 12                                            |
| 52              | 0,9                                                               | 1,7  | 4,6  | 21,3 | 92,8±5,8        | 13                                            |
| 57,5            | 0,25                                                              | 0,8  | 2,6  | —    | 105±8           | 1700                                          |
| 58,5            | 0,04                                                              | 0,08 | —    | —    | —               | —                                             |

в интервале  $10^{-7} - 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с (только для границ кручения (111) до  $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с), а при 340 °C — в интервале  $10^{-6} - 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Для объемной диффузии цинка в меди  $D = 1,4 \exp(-128,7 \text{ кДж/моль}^{-1}/RT)$  см<sup>2</sup>/с. Таким образом, при 250 °C  $D \approx 10^{-13}$ , а при 340 °C  $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с, что на 6–7 (при 250 °C) и на 5–6 (при 340 °C) порядков меньше, чем коэффициент диффузии по границам.

Ориентационная зависимость коэффициента зернограницной диффузии  $D'$ , умноженного на ширину границы  $\delta$ , представлена на рис. 39. На рис. 39, а показаны ориентационные зависимости для системы (100), а на рис. 39, б — для системы (111).

Все зависимости, как для границ наклона, так и для границ кручения немонотонны: при определенных углах, не зависящих от температуры диффузионного отжига, наблюдаются минимумы значений  $D'\delta$ . Из рис. 43 и 44 видно, что в пределах одной системы углы, при которых наблюдаются минимумы, совпадают практически для границ наклона и границ кручения и не совпадают для разных систем. При более низких температурах немонотонность зависимости  $D'\delta(\theta)$  выражена сильнее. Так, при 250 °C отношение максимального и минимального значений параметра  $D'\delta$  для границ наклона (111) достигает 10, а для границ кручения (111) — 50. В то же время при 340 °C отношение их не превышает 4.

Значения  $D'\delta$  различаются между собой, как в пределах одной системы в зависимости от типа границы, так и в зависимости от оси разворота для границ одного типа. И границы наклона, и границы кручения с осью разворота (100) имеют большие значения параметра  $D'\delta$ .

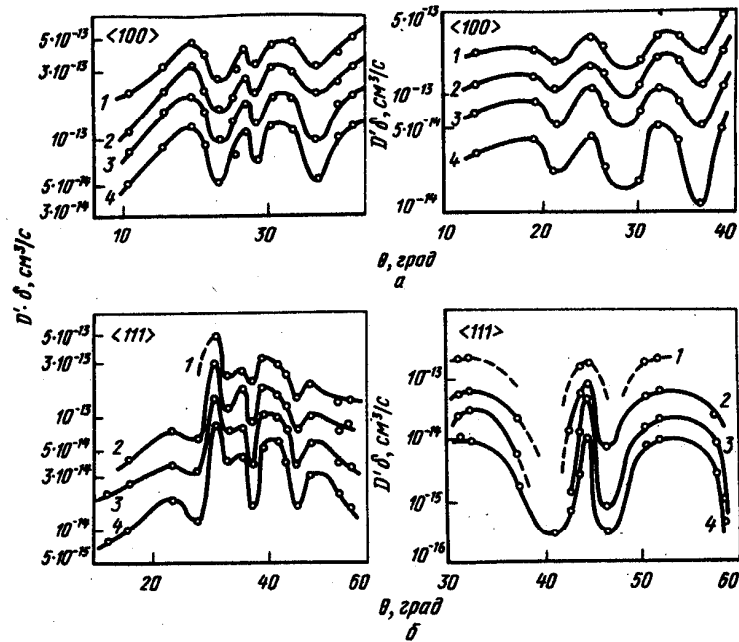


Рис. 39. Ориентационные зависимости параметра  $D'\delta$  для диффузии цинка по границам наклона (а) и кручения (б) в алюминии. Температура отжига, °С: 1 — 340; 2 — 310; 3 — 280; 4 — 250

по сравнению с соответствующими границами с осью  $\langle 111 \rangle$  причем эта разница наблюдается при всех температурах диффузионного отжига. В пределах одной системы границы наклона имеют большие значения  $D'\delta$ , чем границ кручения. Аналогичное заключение было сделано в работе по диффузии в границах кручения Пршибыловичем и соавторами [103]. Изучая диффузию меди по границам кручения в бикристаллах алюминия (плоскость  $\langle 100 \rangle$  и углы разориентировки 15, 17, 36 и 55°), они пришли к выводу, что коэффициент зернограничной диффузии по границам кручения вдвое меньше, чем по границам наклона.

Максимальные значения параметра  $D'\delta$  имеют границы наклона с осью  $\langle 100 \rangle$ , а минимальные — границы кручения с осью  $\langle 111 \rangle$ . По-видимому, на параметр  $D'\delta$  влияет различная атомная плотность плоскостей  $\{100\}$  и  $\{111\}$ . Заметим, кстати, что соответствующие эксперименты для объемной диффузии не были проведены.

Ориентационные зависимости энергии активации зернограничной диффузии  $E'$  для этих же систем представлены на рис. 40, а, б. Энер-

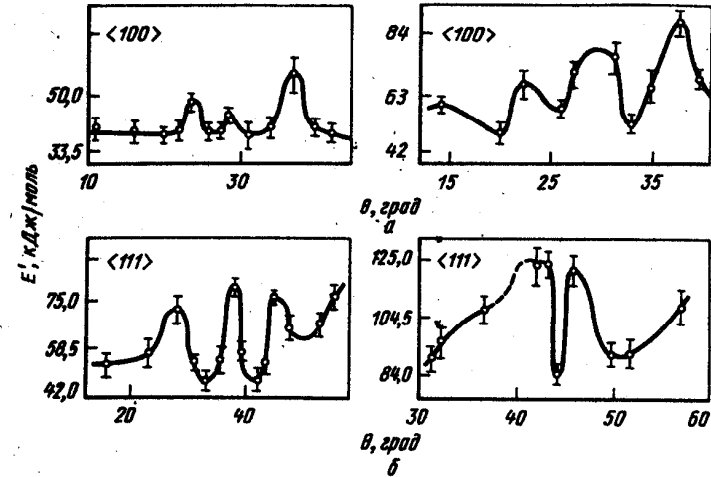


Рис. 40. Ориентационная зависимость энергии активации  $E'$  диффузии цинка по границам наклона (а) и кручения (б) в алюминии

гию активации находили в предположении, что ширина границы  $\delta$  не зависит от температуры. Видно, что, как и ориентационные зависимости параметра  $D'\delta$ , зависимости  $E'(\theta)$  немонотонны. Максимумы значений энергии активации зернограничной диффузии наблюдаются при тех же углах, что и минимумы значений параметра  $D'\delta$ . Границы системы  $\langle 100 \rangle$  в среднем характеризуются меньшими значениями  $E'$  по сравнению с системой  $\langle 111 \rangle$ , границы наклона имеют меньшие значения  $E'$  по сравнению с границами кручения. Если сравнивать полученные значения энергии активации зернограничной диффузии с объемной ( $E = 128,7$  кДж/моль), то отношение  $E'/E$  для границ наклона меняется в пределах 0,29–0,43 для  $\langle 100 \rangle$  и 0,37–0,62 для  $\langle 111 \rangle$ , для границ кручения в пределах 0,41–0,67 для  $\langle 100 \rangle$  и 0,67–0,97 для  $\langle 111 \rangle$ . Обращают на себя внимание чрезвычайно высокие значения энергии активации диффузии по границам кручения с осью  $\langle 111 \rangle$ . Значения этого параметра доходят до  $0,97E$  и превышают обычно получаемые в экспериментах на поликристаллах значения  $E'$ , более, чем в 2 раза.

Следует отметить, что рассчитанные значения  $E'$  включают в себя не только высоту диффузионного барьера, но и термодинамическое слагаемое — энергию взаимодействия атома цинка с границей. Как было показано, фактически мы определяем не  $\delta D'$ , а  $K\delta D'$ , где  $K$  — коэффициент распределения диффундирующих атомов примеси между границей и объемом. Учет этого обстоятельства добавляет в энергию активации энергию взаимодействия. По-видимому, в рамках чисто

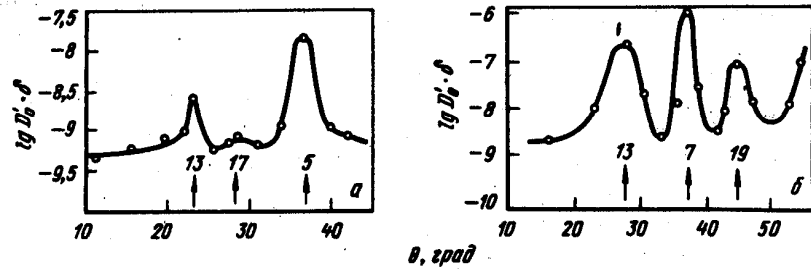


Рис. 41. Ориентационная зависимость предэкспоненциального множителя  $D'_0$ , умноженного на ширину границы  $\delta$ , для диффузии цинка по границам наклона (100) (а) и (111) (б) в алюминии

диффузионного эксперимента разделить  $D'$  и  $K$  нельзя, так же, например, как нельзя разделить коэффициент диффузии  $D$  и поверхностное натяжение  $\sigma$  при анализе диффузионной коалесценции.

Аналогично ориентационным зависимостям энергии активации зернограничной диффузии наблюдаются немонотонные зависимости от угла разориентировки параметра  $D'_0\delta$ . Для границ наклона (100) и (111) они приведены на рис. 47 и 41, а, б. Максимумы  $D'_0\delta$  соответствуют максимумам  $E'$ . Следует выделить очень широкий интервал изменений  $D'_0$  (от  $10^{-2}$  для границ наклона (100) до  $10^5$  см<sup>2</sup>/с для границ кручения (111) при  $\delta = 0,5$  нм). Высокие значения  $D'_0$  намного превосходят интервал изменений  $D_0$  ( $10^{-3} - 1$  см<sup>2</sup>/с), характерный для вакансионного механизма диффузии в объеме.

Таблица 5. Ориентационные положения границ частичного сопряжения и соответствующие значения  $\Sigma$

| $\theta$ , град (эксперимент) |          | $\theta$ , град (модель РСУ) | $\Sigma$ |
|-------------------------------|----------|------------------------------|----------|
| наклон                        | кручение |                              |          |
| <i>Ось разворота (100)</i>    |          |                              |          |
| 23,5                          | 22       | 22,6                         | 13       |
| 28,5                          | 27-31    | 28,1                         | 17       |
| 37                            | 37,5     | 36,9                         | 5        |
| <i>Ось разворота (111)</i>    |          |                              |          |
| 28                            | —        | 27,8                         | 13       |
| 37,5                          | 37-42    | 38,2                         | 7        |
| 45                            | 46       | 46,8                         | 19       |

Ориентационные положения минимальных значений коэффициентов зернограничной диффузии  $D'$ , умноженных на ширину границы  $\delta$ , и максимальных  $E'$  и  $\delta D'_0$  оказались близки к углам разориентировки, при которых в модели решеток совпадающих узлов (PCY) предсказывается существование особых границ — границ частичного сопряжения. Эти границы характеризуются большим числом атомов, общих для двух соседних зерен, которые образуют сверхрешетку. В табл. 5 приведены экспериментальные значения углов, при которых наблюдаются экстремальные значения параметров зернограничной диффузии, углы, предсказанные моделью PCY, для особых границ, а также значения параметра  $\Sigma$  — величины, обратной плотности узлов совпадающих атомов. В рамках модели PCY она является мерой совершенства строения границ зерен.

Совпадение углов, при которых наблюдаются экстремальные значения параметров зернограничной диффузии, с границами частичного сопряжения и различие этих параметров для границ с разной кристаллографической симметрией можно, по-видимому, рассматривать как очень сильный аргумент в пользу упорядоченного строения, по крайней мере специальных границ.

В отношении границ общего типа диффузионные эксперименты не дают однозначного ответа. В этой связи представляет безусловный интерес результат, полученный А.Н.Алешиным и С.И.Прокофьевым [104]. Они исследовали поведение параметра  $D'\delta$  в окрестности специальной границы. Была изучена диффузия никеля в границе наклона в меди с углом разориентировки 36,86 °C ( $\Sigma = 5$ ), причем угол разориентировки меняли с шагом в десятую градуса. Оказалось, что минимум  $D'\delta$  в окрестности специальной границы — узкий, его ширина не превышает 2°, а зависимость  $D'\delta$  от ( $\theta - 36,86^\circ$ ) близка к линейной. Авторы объяснили этот результат на основе представлений о зернограничных дислокациях, в духе модели Харта.

Располагая точными данными о диффузии в специальных границах, было бы чрезвычайно интересно проанализировать весь полученный материал на основе модели структурных единиц. Тем более, что в обзоре [92] Баллуффи выразил сомнение в корректности данных Юриша, впервые наблюдавшего четкие минимумы на ориентационной зависимости  $D'\delta$ . Теперь эти сомнения безусловно отпадают.

Большой интерес представляют сведения о влиянии на диффузию по границам зерен гидростатического давления. К сожалению, количество таких сведений чрезвычайно ограничено. В обзоре Баллуффи [92] содержится ссылка на единственную работу Мартин и соавторов, относящуюся к большеугловой границе общего типа в серебре.

Как известно, общее выражение для коэффициента диффузии, полученное в модели случайных блужданий, в рамках теории переходного состояния, имеет вид [78]:

$$D = f\gamma\Delta^2 \nu \exp(S^*/R) \exp[-(U^* + pV^*)/RT]. \quad (218)$$

В этом выражении энергия активации  $E = U^* + pV^*$ , где  $U^*$  — изменение внутренней энергии системы при переходе атома из основного в переходное состояние;  $V^*$  — соответствующее изменение объема или активационный объем.

Как следует из выражения (218), активационный объем определяет зависимость коэффициента диффузии от давления:

$$(\partial \ln D / \partial p)_T = -V^* / RT. \quad (219)$$

А.Л.Петелин<sup>1</sup> изучал зависимость параметра  $D'\delta$  для диффузии цинка по границам кручения (111) в алюминии от гидростатического давления. Опыты проводили при 320 °С в интервале давлений от 0,1 до 1,16 кПа. Результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6. Барическая зависимость параметра  $D'\delta$  для диффузии цинка по границам кручения (111) в алюминии ( $V^*$  — активационный объем для диффузии в решетке;  $V^* = 13,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ )

| $\theta$ , град | $D'\delta \cdot 10^{14}$ , $\text{см}^2/\text{с}$ при $P$ , кПа: |      |      |      |      | $V'$ , $\text{см}^3/\text{моль}$ | $V'/V^*$ | $V'/\Omega$ |
|-----------------|------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|----------------------------------|----------|-------------|
|                 | 0,1                                                              | 0,22 | 0,47 | 0,72 | 1,16 |                                  |          |             |
| 17              | 13,3                                                             | 7,9  | 4,3  | 2,16 | 1,15 | 11,9                             | 0,91     | 1,19        |
| 22              | 3,62                                                             | 3,48 | —    | 1,46 | 0,82 | 6,7                              | 0,51     | 0,87        |
| 33              | 23,8                                                             | 2,7  | 4,9  | 3,77 | 3,41 | 12,5                             | 0,95     | 1,25        |
| 39              | 12,5                                                             | 10,1 | 4,8  | 2,09 | 1,73 | 10,3                             | 0,79     | 1,03        |
| 40              | 20,5                                                             | 13,7 | 9,4  | 4,4  | —    | 10,4                             | 0,80     | 1,04        |
| 46              | 26,5                                                             | 18,7 | 8,2  | 5,6  | 1,35 | 12,4                             | 0,95     | 1,24        |

Таким образом, для большинства исследованных границ активационные объемы пограничной и объемной диффузии близки ( $V'/V^* = 0,79-0,95$ ) и больше атомного объема. Атомный объем алюминия  $\Omega = 10 \text{ см}^3/\text{моль}$ , соответственно  $V' = (1,03-1,25)\Omega$ . Сходный результат был получен Мартин:  $V' = (1,1 \pm 0,2)\Omega$ . Исключение составляет граница 22°, для которой  $V'/V^* = 0,51$  и  $V'/\Omega = 0,67$ . Это исключение представляет тем больший интерес, поскольку оно получено для границы с самой низкой среди исследованных диффузионной проницаемостью. Согласно вышеприведенным данным такие границы близки к границам частичного сопряжения.

*Диффузия по границам зерен в эвтектических сплавах с направленной структурой.* Ориентированные границы зерен образуются не

<sup>1</sup> Петелин А.Л. Исследование диффузии цинка по индивидуальным границам кручения в алюминии. Автореф. канд. дисс. М.: МИСИС, 1979.

только в таких уникальных объектах, как бикристаллы. В настоящее время широкое применение в промышленности находят методы направленной кристаллизации. При ориентации кристаллов оказываются ориентированными и границы зерен. К такому типу кристаллов, в частности, относятся эвтектические сплавы с направленной структурой, например, сплав семейства CoTaC, состоящий из матрицы — твердого раствора на основе кобальта или никеля, упрочненной нитевидными кристаллами карбидной фазы (карбид тантала). При направленной кристаллизации в сплаве формируются границы зерен, ориентированные вдоль оси роста.

В работе С.З.Бокштейна и соавторов [105] методом автордиографии косого среза в интервале температур 800–1070 °С измерены параметры диффузии радиоактивного изотопа <sup>63</sup>Ni в границах зерен и объеме эвтектического сплава CoTaC-3(Co-20Cr-10Ni-12,2Ta-0,8C), полученного методом направленной кристаллизации. Полученные данные свидетельствуют о том, что в исследованном температурном интервале (0,6–0,8)  $T_{пл}$  коэффициенты диффузии никеля в границах зерен эвтектического сплава на 3–4 порядка превышают значения коэффициента объемной диффузии. Этот результат представляется вполне естественным. Интересно другое. Исследователям удалось различить по крайней мере два типа границ — с высокой (первый тип) и низкой (второй тип) диффузионной проницаемостью. Соответствующие параметры диффузии составляют: для объема  $E = 313,5 \text{ кДж/моль}$ ,  $D_0 = 6,0 \text{ см}^2/\text{с}$  для границ первого типа  $E' = 167 \text{ кДж/моль}$ ,  $D_0' = 0,012 \text{ см}^2/\text{с}$  (при  $\delta = 0,5 \text{ нм}$ ); для границ второго типа  $E' = 230 \text{ кДж/моль}$ ,  $D_0' = 3,0 \text{ см}^2/\text{с}$ . Эти числа относятся к границам зерен в области с направленной структурой.

Обращает внимание сравнительно высокое значение энергии активации границ второго типа:  $E'/E = 0,73$ . По мнению авторов работы это может быть связано с возникновением в эвтектических сплавах в процессе направленной кристаллизации особых границ, образующихся в условиях, близких к равновесным, и обладающих пониженной поверхностной энергией. О взаимосвязи параметров диффузии со структурой границ зерен в эвтектических сплавах свидетельствует и зависимость диффузионной проницаемости от ориентации границ относительно направления роста: диффузия по искривленным границам в зоне с ячеистой структурой идет значительно быстрее, чем по прямолинейным (обоих типов), параллельным направлению роста в зоне с направленной структурой.

## 7. ДИФФУЗИЯ ПО ОДИНОЧНЫМ ВНУТРЕННИМ МЕЖФАЗНЫМ ГРАНИЦАМ

*Некоторые особенности диффузии по межфазным границам.* Наряду с границами зерен важнейшим структурным элементом, определяющим гетерогенный характер диффузионных потоков в конструкции



ных материалах, являются внутренние границы фаз. В некоторых сплавах они играют центральную роль (например, в вышеупомянутых эвтектических сплавах, получаемых методом направленной кристаллизации). В этих сплавах протяженность отдельной межфазной границы весьма велика — она может пронизывать все зерно и даже все изделие, и в значительной мере определяет структурную стабильность и жаропрочность.

В обзоре [106] подчеркнута, что спектр состояний внутренних межфазных границ значительно разнообразней, чем границ зерен, уже хотя бы потому, что границы зерен разделяют кристаллы одной и той же фазы, а границы — фаз — различных по составу и (часто) по кристаллической структуре фаз. Следует также иметь в виду, что генезис межфазных границ значительно более разнообразен. Границы зерен возникают при кристаллизации расплава, или при рекристаллизации. Границы фаз могут формироваться при эвтектическом, эвтектичном и полиморфном превращениях, при распаде пересыщенного твердого раствора, в условиях, близких или далеких от равновесия. Таким образом, диапазон состояний границ фаз значительно шире, чем границ зерен.

При исследовании влияния межфазных границ на диффузию наблюдали [68] эффект ускорения диффузии  $^{63}\text{Ni}$  в железоуглеродистых сплавах при переходе из однофазной (аустенит) в двухфазную (аустенит+цементит) область (при  $1100^\circ\text{C}$  в 6 раз); влияние морфологии фаз: при  $500\text{--}650^\circ\text{C}$   $^{63}\text{Ni}$  в эвтектичной стали (0,8% C) в образцах с пластинчатым перлитом диффундировал вдвое быстрее, чем с зернистым; влияние размера фаз: при  $650^\circ\text{C}$  коэффициент диффузии  $^{63}\text{Ni}$  в среднеуглеродистой стали (0,9% C) уменьшался в 1,5 раза при увеличении среднего размера частиц цементита. Все эти результаты были получены абсорбционным методом, без выделения диффузионного потока по межфазным границам.

Впервые прямые автордиографические доказательства опережающей диффузии по границам фаз были получены С.З.Бокштейном и соавторами:  $^{63}\text{Ni}$  в магниевом чугуна с крупными частицами графита и  $^{113}\text{Sn}$  в баббите с крупными частицами  $\beta$ -фазы (SnPb) диффундировали предпочтительно по границам фаз. Энергия активации диффузии никеля составила около 120 кДж/моль, близко к энергии активации диффузии по границам зерен в железе. Арон и Вейнберг методом контактной автордиографии обнаружили преимущественную по сравнению с объемом фаз диффузию  $^{110}\text{Ag}$  по некогерентным границам  $\beta/\gamma_2$  в сплаве Cu + 14,3% (по массе) Al. По мнению авторов на полукогерентных границах эффект не наблюдался. Разрешение контактной автордиографии (около 20 мкм) вряд ли позволяет отличить эти два типа границ — к такому выводу пришли авторы работы [107], подтвердившие, однако, что межфазные границы  $\beta/\gamma_2$  служат путями ускоренной диффузии в этой системе. Р.Пиотровский и соавторы [108]

установили, что диффузия  $^{63}\text{Ni}$  по тем же межфазным границам  $\beta/\gamma_2$  в системе Cu—Al происходит на 4—6 порядков быстрее, чем в фазах. Аналогичные результаты были получены методом автордиографии высокого разрешения [74] при изучении диффузии по межфазным границам  $\gamma/\gamma'$  в высоколегированных никелевых сплавах ( $\gamma$ -твердый раствор на основе никеля,  $\gamma'$ -фаза типа  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). В интервале температур  $700\text{--}1000^\circ\text{C}$  коэффициенты диффузии никеля по межфазным границам на два—три порядка превышали объемные значения. Рост достигался за счет  $D_0$ , так как энергии активации были близки [109].

Интересные результаты были получены при исследовании диффузии по межфазным границам в направленно закристаллизованных эвтектических сплавах. В [110] исследовали диффузию  $^{63}\text{Ni}$  в двухфазном эвтектическом сплаве  $\text{Ni}_3\text{Al}(\gamma')\text{—Ni}_3\text{Nb}(\delta)$ , полученном обычным способом ( $\delta$ -фаза имеет равноосную структуру) и методом направленной кристаллизации ( $\delta$ -фаза имеет форму вытянутых пластин толщиной несколько микрон; граница фаз ориентирована параллельно  $(111)_{\gamma'} \parallel (010)_{\delta}$ ). В первом случае диффузионная проницаемость по границам фаз всегда выше объемной, во втором — она выше только на криволинейных участках межфазных границ. Именно благодаря ускоренной диффузии в таких участках происходит огрубление фазовых составляющих, и ухудшается термическая стабильность сплава.

Таким образом, для границ фаз, как и для границ зерен, характерна опережающая диффузия по сравнению с объемом, по-видимому, несколько более медленная, чем по границам зерен. Это утверждение следует делать с большой осторожностью, как из-за малого числа результатов, особенно количественных, так и потому, что спектр состояний межфазных границ — повторим это — очень широк и определяется структурой, морфологией, дисперсностью, составом фаз и их ориентировкой. В этой связи представляют интерес недавние сведения об ориентационной зависимости межфазной диффузии, полученные новым методом автордиографии фольг [111], сочетающим автордиографию высокого разрешения с просвечивающей электронной микроскопией. В сплаве типа СОТАС наблюдали опережающую диффузию по межфазным границам в направлении оси роста. Однако диффузионная проницаемость границ фаз в различных зернах оказалась различной. При ориентировках  $(112)_{\text{TaC}} \parallel (112)_{\gamma}$  преимущественную диффузию по границам фаз наблюдали, а при ориентировках  $(110)_{\text{TaC}} \parallel (110)_{\gamma}$  — нет. Петелин и Разумовский [112] объяснили этот результат более высокой плотностью совпадающих узлов на границах со второй ориентировкой.

Очевидно, для более ясного понимания физической сущности вопроса необходимо привлечь сведения о диффузии по индивидуальным границам фаз.

*Определение параметров диффузии по межфазным границам.* Модель Фишера легко модифицировать для описания диффузии по меж-

фазной границе (рис. 42). Это было сделано впервые в работах Бонди с соавторами и Мартин [113]. Точное решение задачи было получено Мишиным и Разумовским [69, 72]. Не вдаваясь в подробности, изложим суть дела.

В каждой из фаз диффузия описывается уравнением Фика со своим коэффициентом диффузии:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right). \quad (220)$$

При тех же упрощениях, что и в модели Фишера, решение этого уравнения можно представить в виде:

$$C_i = \frac{1}{K_i} C' \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_i t}} \right), \quad (221)$$

где  $K_i$  — коэффициент распределения диффундирующего вещества между границей и  $i$ -той фазой ( $i = 1, 2$ ).

В соответствии с формулой (221) диффузионный клин не симметричен (рис. 43). В пределе  $D_1 \ll D_2$  диффузионный отсос с границы идет только в одну из фаз.

Для определения концентрации в границе  $C'$  можно воспользоваться уравнением (204), в котором вместо слагаемого

$$\frac{2}{\delta} D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \text{ следует написать } \frac{D_1}{\delta} \left( \frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x \neq 0} + \frac{D_2}{\delta} \left( \frac{\partial C_2}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

После подстановки в это уравнение выражения (221) получим

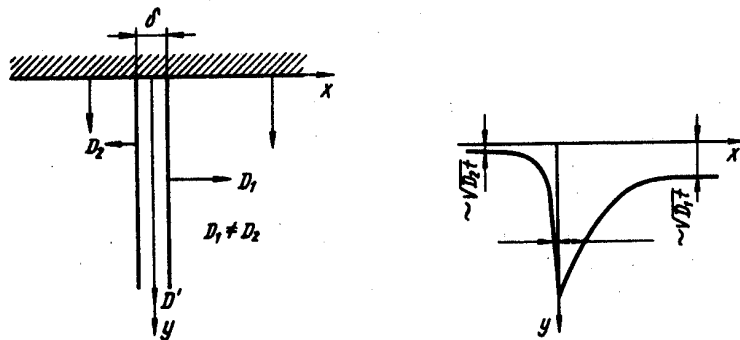


Рис. 42. Модель Фишера для диффузии по межфазной границе

Рис. 43. Асимметрия диффузионного клина при диффузии по межфазной границе

опять уравнение (207) с эффективным коэффициентом диффузии  $D$ , который можно найти из уравнения:

$$\sqrt{D} = \frac{1}{2} \left( \frac{\sqrt{D_1}}{K_1} + \frac{\sqrt{D_2}}{K_2} \right). \quad (222)$$

Следует иметь в виду еще одно обстоятельство, относящееся, правда, и к пограничной, и к межфазной диффузии. Если на диаграмме состояния двух элементов есть промежуточные фазы, то в диффузионной паре, состоящей из этих элементов могут образовываться и расти слои промежуточных фаз. Задачи такого типа впервые рассмотрел Вагнер применительно к объемной диффузии. Однако, поскольку диффузия по границе идет быстрее, то промежуточная фаза будет возникать в первую очередь на границе, захватывать приграничную область и может исказить концентрационный профиль пограничной диффузии.

Решение такой задачи о росте "клина" промежуточной фазы при диффузии по границам зерен (или фаз) в рамках модели Фишера было дано Клингером и соавторами [114]. Сделав ряд дополнительных упрощающих предположений (фаза образует на границе сплошной слой, диффузионный "отсос" из границы в пределах слоя растущей фазы постоянен по глубине), авторы нашли форму клина растущей фазы и показали, что начиная с некоторой глубины, можно пользоваться обычной схемой расчета коэффициента пограничной диффузии.

Результаты изучения диффузии по одиночным межфазным границам. Известно всего несколько исследований диффузии по одиночным внутренним межфазным границам. Бонди и соавторами представлены данные по измерению коэффициента диффузии  $^{110}\text{Ag}$  и  $^{121}\text{Sb}$  по плоской границе между поликристаллами железа и серебра в интервале температур 650–900 °C. Образцы были получены с помощью диффузионной сварки. Было установлено, что при более низких температурах вклады диффузии по границам зерен в серебре и по межфазной границе становились сравнимыми, а выше 850 °C (т.е.  $0,92T_{\text{пл}} \text{ серебра}$  и  $0,80T_{\text{пл}} \text{ железа}$ ) изотоп проходил по межфазной границе

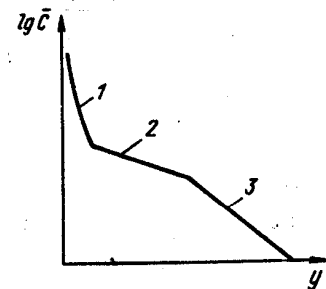


Рис. 44. Диффузия  $^{124}\text{Sb}$  по межфазной границе Fe—Ag при 882 °C: 1 — объемная диффузия; 2 — диффузия по границам зерен Ag; 3 — диффузия по межфазной границе

за время опыта насквозь и появлялся на противоположной стороне образца. На концентрационной кривой (зависимость средней концентрации в плоскости  $y = \text{const}$  от глубины проникновения по границе  $y$ ) (рис. 44) видны три участка, которые авторы трактуют следующим образом: верхний — преобладает вклад объемной диффузии, средний — диффузии по границам зерен в серебре и нижний — диффузии по межфазной границе. При температуре  $882^\circ\text{C}$ , к которой относится кривая, диффузия по межфазной границе идет быстрее, чем по границам зерен серебра. Для  $^{110}\text{Mg}$

$$D'_0\delta = 9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{с}; E' = 188 \text{ кДж/моль}; \text{ для } ^{121}\text{Sb}.$$

$$D'_0\delta = 9 \text{ см}^3/\text{с}; E' = 247 \text{ кДж/моль}.$$

Отношение энергии активации диффузии по межфазной границе к энергии активации объемной диффузии серебра и сурьмы в железе и серебре составило соответственно для  $^{110}\text{Ag}$

$$E'/E_{\text{Fe}} = 0,65; E'/E_{\text{Ag}} = 0,91, \text{ а для } ^{121}\text{Sb}$$

$$E'/E_{\text{Fe}} = 0,89; E'/E_{\text{Ag}} = 1,51.$$

Нельзя не отметить высокие значения этих отношений, так же как и высокие значения  $D'_0$  (при  $\delta = 0,5 \text{ нм}$  порядка  $10^5$  и  $10^8 \text{ см}^2/\text{с}$  для серебра и сурьмы соответственно) и  $D'$  — порядка  $10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ , т.е. выше значений коэффициента диффузии в жидкости. Последнее обстоятельство вызывает серьезное сомнение в корректности выделения вклада межфазной диффузии на фоне диффузии по границам зерен в поликристалле серебра.

В работе [115] представлены данные по измерению параметров самодиффузии  $^{59}\text{Fe}$  по межфазной границе  $\alpha/\gamma$  (феррит — аустенит) в сплаве состава Fe 18%Cr 10%Ni. Межфазную границу получали при диффузионном насыщении поверхности образца алюминием, что приводило к образованию слоя феррита с поверхности. Размер зерен феррита и аустенита составлял около 100 мкм. Были получены следующие параметры диффузии по межфазной границе в сплаве технической чистоты:

$$D'_0\delta = 15,3 \text{ см}^3/\text{с}; E' = 306 \text{ кДж/моль}, \text{ а в сплаве высокой чистоты}$$

$$D'_0\delta = 1,75 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}; E' = 155 \text{ кДж/моль}.$$

Отметим, что в первом случае отношение энергии активации межфазной диффузии к энергии активации объемной самодиффузии железа в  $\alpha$ -состоянии составило около 1,2, а в  $\gamma$ -состоянии — около 1,1; во втором — 0,62 и 0,58 соответственно. Высокое значение этого отношения в первом случае авторы объяснили адсорбцией примесей на границе раздела фаз. В работе [116] они указали также, что алюминий стабилизирует межфазную границу  $\alpha/\gamma$  и обсудили влияние на стабильность границы, кроме чистоты расплава, пористости и роста

зерен. Все же высокие значения  $D'_0$  ( $3 \cdot 10^8 \text{ см}^2/\text{с}$  при  $\delta = 0,5 \text{ нм}$ ) и  $D'$  в первом случае кажутся сомнительными. Хотя коэффициент диффузии по межфазной границе здесь, как и в работе Бонди, был выше, чем по границам зерен в тех же образцах (рис. 45), однако корректность выделения вклада межфазной границы попрежнему внушает некоторые опасения.

Заметим также, что в обсужденных работах были неизвестны точно кристаллографические параметры межфазных границ, что не позволяло проследить связь между диффузией и структурой межфазных границ.

В этой связи представляют интерес результаты изучения межфазной диффузии по одиночным границам с точно заданными кристаллографическими параметрами, разделяющими два монокристалла. До настоящего времени были выполнены две серии систематических исследований такого рода. Одна касалась диффузии никеля по одиночным межфазным границам в системе Cu—Mo [117, 118], другая — диффузии индия по одиночным межфазным границам в системе олово — германий [7, 119].

Межфазные границы получали в результате направленной кристаллизации меди на монокристаллической подложке молибдена или олова — на монокристаллической подложке германия. Задавая соответствующим образом ориентацию монокристаллической "затравки",

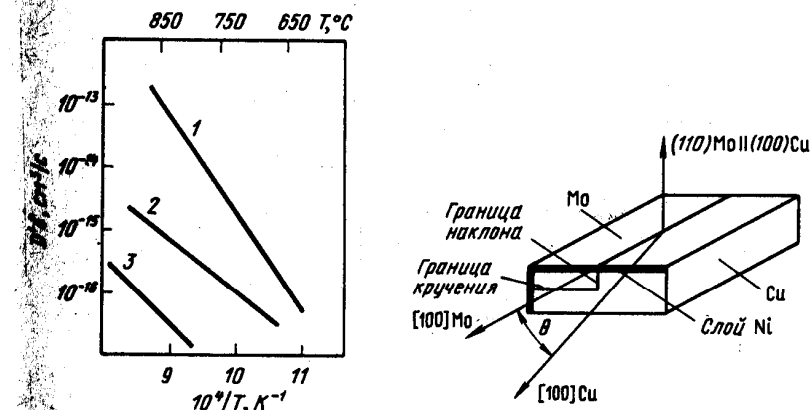


Рис. 45. Самодиффузия железа-59 по границам феррит-аустенит: 1 — граница фаз в сплаве технической чистоты; 2 — граница фаз в сплаве высокой чистоты [115]; 3 — граница зерен в аустените высокой чистоты [109]

Рис. 46. Схема образца для изучения диффузии по одиночным межфазным границам в системе Cu—Mo

получали межфазную границу с заданной кристаллографической ориентировкой и с нужным углом разворота фаз. Были получены образцы, в которых плоскость границы совпадала с плоскостью (100) меди и (110) молибдена, а угол между направлениями  $\langle 100 \rangle$  меди и  $\langle 100 \rangle$  молибдена изменялся от 0 до  $45^\circ$  через  $3^\circ$  (рис. 46); в системе Sn-Ge плоскость границы совпадала с плоскостью (100) олова и (001) германия, угол между направлениями  $\langle 100 \rangle$  олова и  $\langle 100 \rangle$  германия также изменялся от 0 до  $45^\circ$  (26 границ в этом интервале углов).

В обеих системах была измерена ориентационная зависимость поверхностного натяжения; обе зависимости были немонотонными: наличие минимумов указывало на существование "особых" межфазных границ по аналогии с особыми границами зерен.

В системе Cu-Mo были выращены две межфазные границы — наклона и кручения. Диффузионные отжиги проводили в интервале температур 650–800 °С, после чего на рентгеновском микроанализаторе снимали концентрационные кривые (8–10 профилей на разном расстоянии от поверхности) с поперечного шлифа по нормали к межфазной границе. Были рассчитаны параметры межфазной диффузии  $D'\delta$ ,  $E'$  и  $D_0\delta$ . Значения  $D'\delta$  для 700 °С,  $E'$  и  $D_0\delta$  для всех углов разориентировки приведены в табл. 7; ориентационные зависимости  $D'\delta$  — на рис. 47, а, б, (для границ наклона и кручения соответственно), а ориентационная зависимость  $E'$  — на рис. 48 (для всех границ).

Таблица 7. Ориентационная зависимость параметров диффузии никеля по одиночным межфазным границам (I — наклона, II — кручения) в системе медь — молибден

| $\theta$ , град | $D'\delta$ , м <sup>2</sup> /с |                      | $E'$ , кДж/моль |     | $D_0\delta$ , м <sup>2</sup> /с |                    |
|-----------------|--------------------------------|----------------------|-----------------|-----|---------------------------------|--------------------|
|                 | I                              | II                   | I               | II  | I                               | II                 |
| 0               | $5,6 \cdot 10^{-21}$           | $3,8 \cdot 10^{-21}$ | 155             | 155 | $2 \cdot 10^{-12}$              | $1 \cdot 10^{-12}$ |
| 3               | $1,6 \cdot 10^{-20}$           | $1,7 \cdot 10^{-20}$ | 194             | 199 | $5 \cdot 10^{-10}$              | $9 \cdot 10^{-10}$ |
| 6               | $5,7 \cdot 10^{-21}$           | $4,7 \cdot 10^{-21}$ | 210             | 216 | $1 \cdot 10^{-9}$               | $2 \cdot 10^{-9}$  |
| 9               | $3,3 \cdot 10^{-20}$           | $1,9 \cdot 10^{-20}$ | 175             | 173 | $3 \cdot 10^{-11}$              | $5 \cdot 10^{-11}$ |
| 12              | $2,1 \cdot 10^{-20}$           | $1,7 \cdot 10^{-20}$ | 166             | 178 | $2 \cdot 10^{-11}$              | $7 \cdot 10^{-11}$ |
| 15              | $5,8 \cdot 10^{-21}$           | $4,9 \cdot 10^{-21}$ | 201             | 211 | $3 \cdot 10^{-10}$              | $9 \cdot 10^{-10}$ |
| 18              | $1,3 \cdot 10^{-20}$           | $1,2 \cdot 10^{-20}$ | 177             | 181 | $3 \cdot 10^{-11}$              | $7 \cdot 10^{-11}$ |
| 21              | $2,0 \cdot 10^{-20}$           | $1,8 \cdot 10^{-20}$ | 166             | 166 | $6 \cdot 10^{-12}$              | $7 \cdot 10^{-12}$ |
| 24              | $1,3 \cdot 10^{-20}$           | $1,3 \cdot 10^{-20}$ | 178             | 180 | $6 \cdot 10^{-11}$              | $1 \cdot 10^{-10}$ |
| 27              | $1,9 \cdot 10^{-20}$           | $1,5 \cdot 10^{-20}$ | 168             | 183 | $2 \cdot 10^{-11}$              | $1 \cdot 10^{-10}$ |
| 30              | $9,7 \cdot 10^{-21}$           | $1,0 \cdot 10^{-20}$ | 172             | 177 | $3 \cdot 10^{-11}$              | $6 \cdot 10^{-11}$ |
| 33              | $1,3 \cdot 10^{-20}$           | $1,8 \cdot 10^{-20}$ | 170             | 166 | $5 \cdot 10^{-11}$              | $2 \cdot 10^{-11}$ |
| 36              | $4,1 \cdot 10^{-21}$           | $5,1 \cdot 10^{-21}$ | 205             | 213 | $5 \cdot 10^{-10}$              | $1 \cdot 10^{-9}$  |
| 39              | $2,1 \cdot 10^{-20}$           | $2,3 \cdot 10^{-20}$ | 161             | 150 | $9 \cdot 10^{-12}$              | $2 \cdot 10^{-12}$ |
| 42              | $1,8 \cdot 10^{-20}$           | $3,2 \cdot 10^{-20}$ | 174             | 161 | $5 \cdot 10^{-11}$              | $1 \cdot 10^{-11}$ |
| 45              | $1,0 \cdot 10^{-20}$           | $1,6 \cdot 10^{-20}$ | 180             | 188 | $7 \cdot 10^{-11}$              | $2 \cdot 10^{-10}$ |

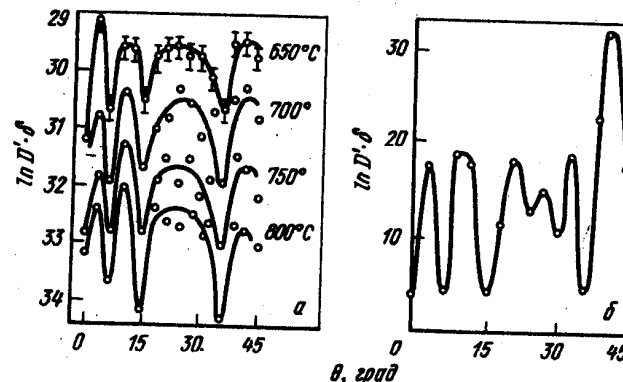


Рис. 47. Ориентационная зависимость параметра  $D'\delta$  для диффузии никеля по одиночным межфазным границам наклона при температурах 650, 700, 750 и 800 °С и для границ кручения при 700 °С (б) в системе Cu-Mo

Коэффициент диффузии по межфазным границам на 5–6 порядков выше коэффициента объемной диффузии никеля в меди. Параметры диффузии немонотонно зависят от угла разориентировки: наблюдаются минимумы  $D'\delta$  и максимумы  $E'$  и  $D_0\delta$  для границ с  $\theta = 6; 15$  и  $36$  град. При тех же углах наблюдались минимумы и на ориентационной зависимости поверхностного натяжения.

Объемная диффузия  $D = 4,6 \cdot 10^{-17}$  м<sup>2</sup>/с,  $E = 235$  кДж/моль,  $D_0 = 2,7 \cdot 10^{-4}$ , м<sup>2</sup>/с.

В этом смысле результаты сходны с полученными для одиночных границ зерен (например, [6]): в обоих случаях минимумы  $D'\delta$  и максимумы  $E'$  соответствовали особым границам.

При  $\delta = 0,5$  нм  $D_0 \approx 10^3 - 10^6$  см<sup>2</sup>/с, что на 6 порядков выше, чем для объемной диффузии. Обращают на себя внимание и высокие значения энергии активации: от 0,64 до 0,92 объемного значения; первые соответствуют границам общего типа, вторые — особым.

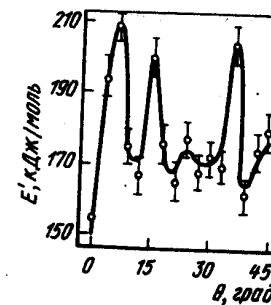


Рис. 48. Ориентационная зависимость энергии активации диффузии никеля по одиночным межфазным границам в системе Cu-Mo

В системе Sn-Ge были выращены межфазные границы кручения. Концентрационные кривые после диффузионных отжигов при 160 °С также получали на рентгеновском микроанализаторе; рассчитывали  $D'\delta$ ,  $E'$  и  $D_0\delta$ . Отжиги проводили в интервале давлений от 0 до 1,15 МПа, что позволило найти, кроме ориентационной и температурной, барическую зависимость параметров межфазной диффузии.

На рис. 49, а приведена ориентационная зависимость  $D'\delta$  для температур 40, 80, 120 и 160 °С, а на рис. 49, б — такая же зависимость для  $E'$ . Ориентационные зависимости немонотонны; положение экстремумов (2, 39 и 40°) одно и то же при всех температурах и соответствует особым границам с низким поверхностным натяжением и высокой плотностью совпадающих узлов ( $\Sigma = 1; 17$  и 5 соответственно). Однако в отличие от диффузии по границам зерен и по границам фаз в системе Cu-Mo, при этих углах наблюдаются максимумы коэффициентов диффузии, т.е. диффузия по особым границам в этой системе происходит не медленнее, а быстрее, чем по границам общего типа.

Это отличие относится только к коэффициенту диффузии. Особым границам, как это было и раньше, соответствуют максимумы энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Энергии активации для границ общего типа соответствуют 40–50 кДж/моль и увеличиваются до 80 кДж/моль для особых границ. Значения предэкспоненциального множителя, умноженного на ширину границы, составляют  $10^{-8} - 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$  для границ общего типа и до  $10^{-2} \text{ см}^3/\text{с}$  — для особых границ.

Параметры  $E$  и  $D_0$  для объемной диффузии индия в олове определены Е.А.Савицким только для интервала температур 180–221 °С. Для интервала 40–160 °С [7, 119]  $E = 51 \text{ кДж/моль}$ ,  $D_0 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ,

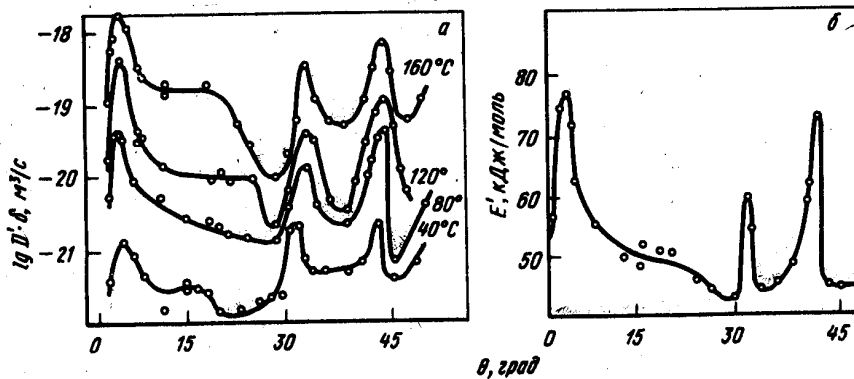


Рис. 49. Ориентационная зависимость параметра  $D'\delta$  (а) и энергии активации  $E'$  (б) для диффузии In по одиночным межфазным границам кручения в системе Sn-Ge

что резко отличается от результатов, полученных Е.А.Савицким: 109 кДж/моль и  $34 \text{ см}^2/\text{с}$ , соответственно. Таким образом, значения энергии активации межфазной диффузии составляют 0,7–1,6 найденного авторами объемного значения и только 0,35–0,73 значения, найденного Е.А.Савицким. Для объемной диффузии индия в германии  $E = 232 \text{ кДж/моль}$ ,  $E'/E$  составляет 0,17–0,34.

Отметим также высокие значения  $D_0\delta$ . Для особых границ (при  $\delta = 0,5 \text{ нм}$ )  $D_0 \approx 10^5 - 10^6 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_0$  на 5 порядков выше обычных значений для объемной диффузии и близко к значениям для диффузии никеля по межфазным границам кручения в Cu-Mo и цинка по границам кручения  $\langle 111 \rangle$  в алюминии.

На рис. 50, а приведены ориентационные зависимости  $D'\delta$  для диффузии индия по одиночным межфазным границам кручения в системе Sn-Ge при 160 °С: верхняя кривая соответствует давлению в 0,1 Па, нижняя — 0,39 МПа [119]. Аналогичные измерения были проведены при 0,72 и 0,45 МПа.

Увеличение внешнего давления (всестороннего сжатия) уменьшает коэффициент диффузии по всем границам. На ориентационных зависимостях  $D'\delta$  (рис. 59) хорошо видны три максимума при углах 2,31 и 40°, т.е. тех, при которых наблюдались экстремумы при температурных зависимостях. В случае увеличения давления ориентационные зависимости сглаживаются, т.е. диффузионная проницаемость особых границ падает быстрее, чем границ общего типа. Это значит, в соответствии с формулой (219), что активационный объем для диффузии по этим границам больше, чем по границам общего типа.

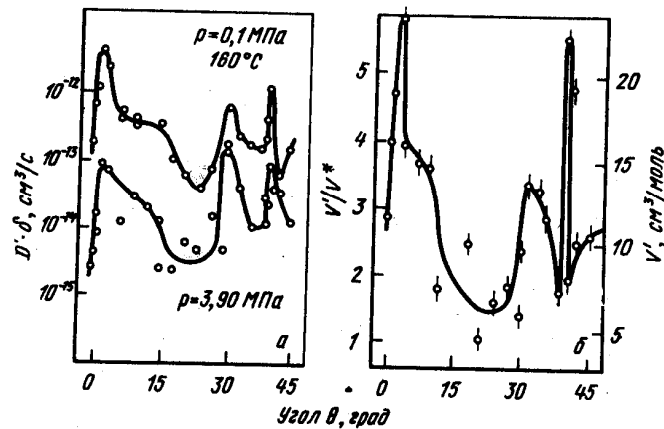


Рис. 50. Ориентационная зависимость параметра  $D'\delta$  (а) и активационного объема диффузии  $V'$  (б) для диффузии In по одиночным межфазным границам кручения в системе Sn-Ge

На рис. 50, б приведена ориентационная зависимость активационного объема  $V'$  диффузии индия по межфазным границам олово-германий и отношение  $V'$  к активационному объему при объемной диффузии индия в олове  $V^*$ . По данным [119]  $V^* = 4 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что составляет около 0,25 атомного объема олова ( $\Omega = 16,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) и близко к активационному объему для объемной самодиффузии олова ( $5,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ ). Из рис. 63 видно, что ориентационная зависимость активационного объема, как и все предыдущие, имеет максимумы при углах, соответствующих особым границам. Значение активационного объема находится в интервале от 5 (для границ общего типа) до  $22 \text{ см}^3/\text{моль}$  (для границ с углами разориентировки  $2$  и  $40^\circ$ ). Таким образом,  $V'/V^*$  меняется в интервале 1,25–5,5, а  $V'/\Omega - 0,3-1,35$ .

Анализируя полученные результаты, мы приходим к выводу о связи между параметрами диффузии и структурой межфазной границы. Степенью ее упорядоченности. Как для одиночных границ зерен, так и для одиночных межфазных границ характерны повышенные значения энергии активации, предэкспоненциального множителя и активационного объема диффузии.

#### 8. МЕХАНИЗМ ДИФфуЗИИ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

Несмотря на довольно большое число работ, касающихся диффузии по границам зерен и (в меньшей степени) по межфазным границам, несмотря на то, что для многих систем имеются экспериментальные значения параметров пограничной диффузии, для некоторых — ориентационные, температурные и барические зависимости, несмотря на отчетливо прослеживаемую связь между параметрами диффузии и структурой границ, вопрос о механизме пограничной диффузии остается трудным.

До недавнего времени серьезных оснований подвергать ревизию вакансионный механизм диффузии по границам зерен не возникало. Так, в работе Борисова и соавторов был проанализирован обмен между атомами и вакансиями в объеме и по границе зерна и получено выражение, связывающее энергии активации объемной и пограничной диффузии с энергией границ зерен ( $U'$ ):

$$E - E' = 2 \frac{N\Delta^2}{m} U', \quad (223)$$

где  $\Delta$  — период решетки;  $N$  — число Авогадро;  $m$  — ширина границы, выраженная числом атомных слоев.

Алешиным и соавторами [100] было высказано предположение о том, что энергию границ зерен в модели РСУ можно связать с суммой мест совпадений:

$$U' = U'_0 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\Sigma}}\right), \quad (224)$$

где  $U'_0$  — энергия "плохих" границ ( $\frac{1}{\Sigma} \rightarrow 0$ ).

Поставляя выражение (224) и (223), получим

$$E - E' = \frac{2}{m} N\Delta^2 U'_0 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\Sigma}}\right). \quad (225)$$

Как видно из рис. 51, для диффузии цинка по одиночным границам  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  в алюминии линейность выполняется вполне удовлетворительно. Экстраполяция зависимости  $E'$  от  $\Sigma^{-1/2}$  в область

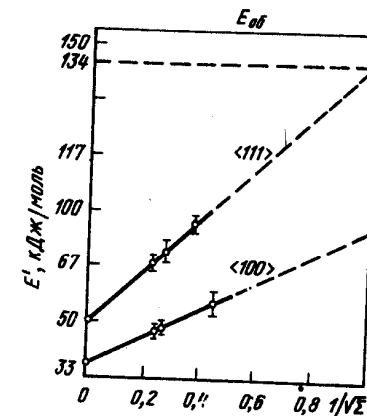


Рис. 51. Зависимость энергии активации пограничной диффузии цинка в алюминии от числа общих атомов, входящих на единицу длины границы. Значения  $E'$  для  $1/\sqrt{\Sigma} \rightarrow 0$  соответствуют диффузии вдоль "плохих" границ (около 37,8 кДж/моль для  $\langle 100 \rangle$  и 50,2 кДж/моль для  $\langle 111 \rangle$ )

объемной диффузии ( $\Sigma \rightarrow 1$ ) для границ  $\langle 111 \rangle$  приводит к совпадению с энергией активации объемной диффузии цинка в алюминии (около 130 кДж/моль).

На основании выражения (223) авторы работы [99] оценили ширину границы. Для большинства большеугловых границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в алюминии  $U' = 0,7 \text{ Дж}/\text{м}^2$ ; а по данным авторов работы [99] для случайных, "плохих" границ  $\langle 100 \rangle$   $E - E' \approx 92 \text{ кДж}/\text{моль}$ . Таким образом,  $m = 1,6$  и ширина границы  $\delta \approx 0,6 \text{ нм}$ , что очень близко к значению, принятому в модели Фишера. Аналогичные результаты были получены Страумалом<sup>1</sup> для диффузии индия по одиночным межфазным границам в системе олово — германий.

Авторы последних обзоров, например, Баллуффи [92], также приходят к заключению, что диффузия в границах зерен осуществляется по вакансионному механизму. Им, однако, не были известны данные ни

<sup>1</sup> Страумал Б.Б. Поверхностное натяжение и диффузионные характеристики одиночных межфазных границ кручения (001) олово-германий. Автореф. канд. дисс. М.: МИСиС, 1982.

об ориентационной зависимости параметров диффузии в одиночных границах зерен разного типа (за исключением работы Юриша), ни о барической зависимости коэффициента пограничной диффузии, ни о параметрах диффузии по одиночным межфазным границам.

В этой связи представляется целесообразным еще раз критически рассмотреть всю известную совокупность сведений о диффузии по границам зерен и проанализировать их соответствие вакансионному механизму диффузии.

**Вакансионный механизм диффузии.** Как известно, это механизм является основным при объемной самодиффузии и диффузии в твердых растворах замещения, по крайней мере с плотноупакованной решеткой. При вакансионном механизме перескакивающий атом меняется местами с вакансией, занимая ближайший пустой узел. Каковы ожидаемые значения параметров диффузии при вакансионном механизме?

Подавляющее большинство количественных оценок параметров диффузии основан на теории переходного состояния или активированного комплекса, впервые предложенной Эйрингом для расчета скорости химических реакций и примененной к атомным скачкам Вертом и Зинером. Согласно этой теории, атом переходит из исходного состояния (в узле решетки или междоузлии) в конечное (в соседнем узле или междоузлии), преодолевая по дороге потенциальный барьер — переходное состояние [120].

Зависимость потенциальной энергии от координаты (пути скачка) показана на рис. 52. Из рисунка ясно видно, что тепловой эффект диффузии, т.е. разница энтальпий (или близких к ним в конденсированных системах — энергий) конечного и исходного состояния, близок к нулю независимо от механизма. Из диффузионного опыта мы можем получить сведения только о характеристиках переходного состояния, точнее о разнице этих характеристик в переходном и исходном состояниях. Таким образом, для того чтобы использовать в наших построениях экспериментальные данные, мы должны рассматривать переходное состояние.

Напомним, что в рамках модели коррелированных блужданий Бардина и Херринга теория переходного состояния дает следую-

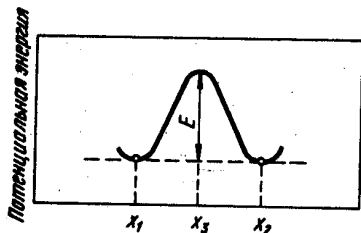


Рис. 52. Изменение потенциальной энергии атома при диффузионном скачке:  $x_1$  — исходное состояние,  $x_2$  — конечное состояние,  $x_3$  — переходное состояние,  $E$  — энергия активации

щее выражение для коэффициента диффузии:  $D = f\gamma\Delta^2\nu \exp(S^*/R) \times \exp[-(U^* + pV^*)/RT]$ .

Из опыта мы находим предэкспоненциальный множитель  $D_0$ , связанный, помимо геометрического множителя  $\gamma$ , с фактором корреляции  $f$ ; длиной скачка  $\Delta$ , частотой колебаний  $\nu$  и энтропией активации  $S^*$ ; по температурной зависимости коэффициента диффузии находим энтальпию активации  $E = U^* + pV^*$  (ее обычно называют энергией активации), а по барической — активационный объем  $V^*$  (разумеется, это справедливо в предположении, что все параметры, входящие в  $D_0$ , от температуры и давления не зависят).

Фактор корреляции можно найти, измеряя изотопный эффект. Этот эффект был впервые введен Шеном, и выражение для него, уточненное Ле Клером, имеет вид:

$$f\Delta K = [(D_\alpha/D_\beta) - 1] / [(m_\beta/m_\alpha)^{1/2} - 1].$$

В этом выражении  $D_\alpha$  и  $D_\beta$  — коэффициенты диффузии, а  $m_\alpha$  и  $m_\beta$  — массы двух изотопов одного и того же элемента.

В работе Шена в левой части этого выражения фигурировал только фактор корреляции  $f$ , и выражение это было справедливо только для случая, когда в элементарном акте диффузионного скачка участвует один атом. Чтобы учесть релаксацию, существующую при любом механизме перемещения, в том числе и при вакансионном, Ле Клер ввел поправочный множитель  $\Delta K$  — долю общей трансляционной кинетической энергии, которую переносит перескакивающий атом через перевальную точку. Очевидно, что  $0 < \Delta K < 1$  (отсутствие релаксации).

Что же такое переходное состояние при вакансионном механизме и каких значений параметров мы ждем? Начнем с объемной диффузии.

К сожалению, моделей переходного состояния немного, и они позволяют делать только грубые оценки [120]. Обычная модель переходного состояния при вакансионном механизме — следующая: атом, совершающий скачок, находится посередине между двумя пустыми узлами; ближайшие соседи смещены (раздвинулись) по нормали к направлению перескока. По окончании скачка они вернутся в свои узлы. В более детальном рассмотрении учитывают знак и значения смещения вторых и третьих соседей.

Значительный прогресс в направлении учета коллективного характера диффузионного скачка был достигнут в динамических теориях (Райс, Манли и др.). В них смещение атома рассматривается как результат суперпозиции нормальных колебаний решетки, в каждом из которых принимают участие все атомы решетки. Скачок происходит при совпадении двух событий: один атом приобретает большую амплитуду смещения в нужном направлении, его смещение достигнет критического значения, и одновременно окружающие атомы образуют "ды-

ру", т.е. раздвинутся и займут положения, при которых скачок потребует наименьшего возможного увеличения потенциальной энергии решетки. Отметим, что смещения соседей, даже ближайших, при образовании "дыры" значительно меньше, чем у атома, совершающего скачок. Оказалось, что критическое смещение составляет менее половины (около 15%) межатомного расстояния для большинства металлов с плотноупакованной решеткой, и что существенны ангармонические добавки к потенциалу взаимодействия. Кроме того, что их вклад соизмерим с гармонической частью потенциала, они приводят к зависимости частоты скачков от массы диффундирующего атома (изотопный эффект).

Энергия активации диффузии по вакансионному механизму равна сумме энергий образования ( $E_v^f$ ) и перемещения ( $E_v^m$ ) вакансий:  $E = E_v^f + E_v^m$ . Как правило, обе энергии оценивают в упругом приближении, несмотря на достаточно большие смещения атомов [76]. Удовлетворительное согласие с опытом было получено также при оценках с использованием различных потенциалов межатомного взаимодействия — потенциала Томаса—Ферми, асимптотического потенциала Фриделя и, в последние годы, псевдопотенциалов. Однако наиболее успешными оказались различные полуэмпирические корреляции, прежде всего с температурой плавления ( $E = 18RT_{пл} = 35T_{пл}$ ) и теплотой плавления ( $E = 15,2\lambda$ ). Большая часть экспериментальных данных, во всяком случае, для самодиффузии, удовлетворяет этим корреляциям. Наиболее яркое исключение составляют некоторые металлы с о.ц.к. решеткой ( $\gamma$ -U,  $\beta$ -Ti,  $\beta$ -Zr) при температурах несколько выше полиморфного превращения.

Оценки  $D_0$  основаны, главным образом, на упругой модели Зинера, связывающей энтропию активации с энергией активации и производной модуля сдвига по температуре:

$$S^* = -E \frac{d(\mu/\mu_0)}{dT} \quad (226)$$

С повышением температуры модуль сдвига уменьшается, поэтому из теории следует, что  $S^* > 0$ .

Энтропия активации диффузии по вакансионному механизму, как и энергия, равна сумме энтропий образования и перемещения вакансий. Как правило, при теоретической оценке этих величин учитывают только изменение частот колебаний окружающих атомов. Все оценки показывают, что  $S^* \approx (1-3)R$ . Таким образом,  $D_0 \approx (10^{-3} - 1) \text{ см}^2/\text{с}$ , что удовлетворительно соответствует подавляющей части экспериментов.

Активационный объем согласно оценкам, не учитывающим релаксацию, близок к атомному. На самом деле  $V^* \ll \Omega$  для плотно упакованных решеток (г.ц.к) и около  $0,5\Omega$  для менее плотноупакован-

ных (о.ц.к). Релаксация, стало быть, невелика, о чем можно судить по данным, приведенным ниже:

| Основной металл | Диффундирующий элемент | $V^*$ , $\text{см}^3/\text{моль}^{-1}$ | $\Omega$ , $\text{см}^3/\text{моль}^{-1}$ | $V^*/\Omega$ |
|-----------------|------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|--------------|
| Ag              | Ag                     | 9,3                                    | 10,3                                      | 0,90         |
| Al              | Al                     | 13,6                                   | 10                                        | 1,36         |
| Au              | Au                     | 7,2                                    | 10,2                                      | 0,71         |
| Cu              | Cu                     | 6,4                                    | 7                                         | 0,91         |
| Pb              | Pb                     | 11,6-13,9                              | 18,2                                      | 0,64-0,76    |
| Ag              | Zn                     | 9,1                                    | 10,3                                      | 0,88         |
| Ag              | Sb                     | 8,5                                    | 10,3                                      | 0,83         |
| K               | K                      | 26                                     | 46                                        | 0,57         |
| Li              | Li                     | 3,6                                    | 12,7                                      | 0,28         |
| Na              | Na                     | 9,6-12,4                               | 24                                        | 0,40-0,52    |
| U               | U                      | ~6                                     | 13,5                                      | 0,44         |

Примечание: Ag, Al, Au, Cu, Pb — имеют г.ц.к. решетку; K, Li, Na, U — о.ц.к. решетку.

Напомним, что в жидком металле  $V^* \ll \Omega$ ; так в жидком свинце это отношение составляет около 0,04.

В чистых металлах при самодиффузии фактор корреляции можно посчитать точно для любого механизма и соответственно по экспериментальному значению изотопного эффекта найти  $\Delta K$ . Результаты для вакансионного механизма приведены ниже: (для кристаллов с г.ц.к. решеткой принято, что  $f = 0,78$ , а с о.ц.к. — 0,72):

| Изотоп                                | $\Delta K$ | $V^*/\Omega$ |
|---------------------------------------|------------|--------------|
| Ag <sup>105</sup> , Ag <sup>111</sup> | 0,86±0,05  | 0,90         |
| Pd <sup>103</sup> , Pd <sup>112</sup> | 1,02±0,04  | —            |
| Zn <sup>65</sup> , Zn <sup>69</sup>   | 0,93±0,03  | —            |
| Fe <sup>54</sup> , Fe <sup>59</sup>   | 0,74±0,08  | 0,77         |
| Fe <sup>52</sup> , Fe <sup>59</sup>   | 0,46±0,02  | —            |
| Na <sup>22</sup> , Na <sup>24</sup>   | 0,50±0,05  | 0,52         |

Для сравнения скажем, что для палладия при междоузельном механизме получилось бы  $\Delta K = 0,79$ , а при обменном 1,56; для натрия при междоузельном механизме 0,36, при обменном — 0,73, при междоузельном вытеснения 1,14, при циклическом (четырёхатомное кольцо) 1,45.

Таким образом, суждение о механизме диффузии на основании данных об изотопном эффекте не вполне однозначно. Если считать релаксацию плотноупакованных решеток (г.ц.к., г.п.) малой, то  $\Delta K \approx 1$ , и изотопный эффект отдает предпочтение вакансионному механизму перед междоузельным и отвергает простой обмен ( $\Delta K > 1$ ). Однако релаксация в более открытой решетке натрия может быть значительной; поэтому результат, полученный для натрия, совместим практически со всеми механизмами диффузии, кроме циклического и, вероятно, вытеснения.



Были предложены различные эмпирические соотношения между  $\Delta K$  и активационным объемом самодиффузии. Простейшее из них:  $\Delta K = V^*/\Omega$ , где  $\Omega$  — атомный объем. Совпадение, как следует из выше приведенных данных, вполне приличное. Физическая причина этой связи достаточно ясна: при сильной релаксации вокруг вакансий  $V^*/\Omega$  уменьшается. Но атомы, окружающие вакансию, во время скачка интенсивно двигаются и берут на себя значительную долю переносимой кинетической энергии:  $\Delta K$  падает. Аналогичные рассуждения приводят к соотношению:  $\Delta K/\Delta K$  (примеси)  $\approx V^*/V^*$  (примеси), где в знаменателе стоят  $\Delta K$  и активационный объем диффузии примесного атома в растворе.

Итак, для вакансионного механизма характерны следующие значения параметров объемной диффузии:  $E = E_V^* + E_V^* \approx 15\lambda$ ;  $S^* \approx (1 - 3)R$ ;  $D_0 \approx (10^{-3} - 1) \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $V^* < \Omega$  и  $\Delta K < 1$ .

Каких изменений в параметрах диффузии мы ждем, если диффузия происходит по границам зерен также по вакансионному механизму? По-видимому, существенного изменения можно ждать только в энергии активации. И энергия образования, и энергия перемещения вакансий уменьшаются; поэтому  $E' < E$ .

Если принять, как это обычно считают, что в переходном состоянии меняет положение только перескакивающий атом, а координация соседей не испытывает существенных изменений, и учесть кристаллическую структуру границ, то ни заметного изменения энтропии активации, ни заметной релаксации ожидать не приходится. Энтропия активации может несколько уменьшиться (поскольку разупорядоченность переходного состояния в границе, вероятно, меньше отличается от исходного, чем при диффузии в объеме), но останется положительной. Таким образом,  $S' < S^*$  и  $D_0' < D_0$ ,  $V' \approx V^* \approx \Omega$  и  $\Delta K' \approx \Delta K$ .

*Анализ данных о диффузии в поликристаллах.* Баллуффи [92] обращает внимание на то, что в ряде случаев наблюдается диффузионный перенос массы вдоль границ зерен (например, при ползучести и спекании [93, 121], электропереносе и термодиффузии, ДИГМе. Кроме того, границы зерен могут служить источниками и стоками точечных дефектов. Эти факты несовместимы с разными вариантами обменных механизмов и свидетельствуют в пользу механизмов диффузии по дефектам, вероятнее всего, по вакансиям. Правда, нельзя исключить возможность диффузии по границам зерен разных компонентов с разной скоростью, если существуют выделенные направления, диффузия вдоль которых облегчена. Для границ наклона эти направления можно связать со сквозными каналами, существование которых вытекает из модели РСУ. Вдоль таких каналов возможно перемещение атомов на значительные расстояния, причем скорость перемещения атомов разного сорта может быть различной.

Безусловный интерес представляло бы измерение эффекта Киркендола. Не ясно, однако, не только как осуществить такой опыт,

но даже как его поставить. Возможно, в качестве движущейся метки можно было бы рассматривать движение самой границы, т.е. измерять эффект Киркендола в опытах по ДИГМу. Эта возможность нуждается в тщательном критическом анализе.

Экспериментальные значения параметров граничной диффузии, полученные в опытах на поликристаллах, также не противоречат ожидаемым для вакансионного механизма. Напомним, что  $D_0' \approx (10^{-3} - 1) \text{ см}^2/\text{с} \approx D_0$  и  $E'/E = (0,35 - 0,7)E$  или  $E' \approx (5 - 10)\lambda < E \approx 15\lambda$ .

В единственной работе Мартин и соавторов, измеривших активационный объем при самодиффузии серебра по большуголовой границе общего типа, получилось  $V^*/\Omega = 1,1 \pm 0,2$ ;  $V/V^* = 1,2$ . Активационные объемы при диффузии в границе и в теле зерна в пределах ошибки эксперимента совпадают между собой и с атомным объемом.

Изотопный эффект для самодиффузии в поликристалле и вдоль (001) 16-град границы наклона в серебре был измерен Робинсоном и Петерсоном. Они нашли, что  $f\Delta K = 0,46 \pm 0,03$  независимо от температуры и типа границы. Не вполне ясно, можно ли переносить уравнение Шена, выведенное для объема, на границу, где другие условия симметрии. Однако Баллуффи [92] справедливо замечает, что во всяком случае ни  $f$ , ни  $\Delta K$  не могут быть меньше 0,46, а только больше, т.е.  $0,46 < f < 1$  и  $0,46 < \Delta K < 1$ .

Условие  $f > 0,46$  означает отсутствие сильной корреляции, например, невозможность серии последовательных скачков вдоль выделенного направления (канала). Условие  $\Delta K > 0,46$  означает, что типичный атомный скачок в границе не вовлекает в одновременное движение большое число атомов, между которыми делится энергия в перевальной точке.

Таким образом, результат, полученный Робинсоном и Петерсоном, — сильный аргумент против того, что в переходном состоянии меняется координация большого числа атомов. Следует только помнить, что он получен для поликристалла и для индивидуальной 16-град границы (001), т.е. случайной границы, далекой от условий хорошего сопряжения.

Мы приходим к выводу, что результаты диффузионных опытов на поликристаллах совместимы с вакансионным механизмом диффузии в границах зерен.

*Результаты численного моделирования.* Недавно появились первые численные расчеты взаимодействия вакансий с большуголовыми границами зерен [122—124], выполненные методами молекулярной статистики. Они показали, что вакансии и межузельные атомы существуют в границах зерен в форме отсутствующего или лишнего атома, как четко различимые точечные дефекты, хотя они не обязательно локализованы и могут быть расщеплены между двумя или несколькими атомными позициями. Энергия образования вакансий в границе ( $E_V^*$ ) меньше, чем межузельного атома, сильно зависит от ее местоположения в

границе, но во всех случаях меньше, чем в объеме ( $E'_v$ ). Таким образом, энергия связи вакансии с границей  $\epsilon = (E'_v)' - E'_v$  всегда отрицательна, и границы являются стоками вакансий. Численные значения различаются довольно сильно для разных границ. Так, расчет [123] для специальной границы наклона с осью разворота (001) в о.ц.к.-железе ( $\Sigma = 5$ ) дал значение  $\epsilon_{\min} = -40$  кДж/моль =  $-0,4$  эВ, а расчет [184] для (110) специальной границы наклона в о.ц.к.-хроме дал следующие значения  $\epsilon_{\min}$ :  $-4,0$  эВ ( $\Sigma = 9$ );  $-2,5$  эВ ( $\Sigma = 11$ ) и  $-1,5$  эВ ( $\Sigma = 3$ ; граница двойника).

Динамический расчет [125, 126] миграции вакансии в (001) границе наклона в о.ц.к.-железе ( $\Sigma = 5$ ) показал, что:

1) Чем меньше энергия образования вакансии в некоторой позиции в границе, тем чаще вакансий оказывается на этом месте. Так, в позиции с  $\epsilon = -40$  кДж/моль 126 раз из 195 просчитанных скачков; с  $\epsilon = -17$  кДж/моль 32 раза; с  $\epsilon = -8,7$  кДж/моль 20 раз и т.д.

2) Вакансия движется вдоль оси наклона, а не перпендикулярно к ней (анизотропия диффузии в границе).

3) Если частота скачков вакансии  $\omega = \omega_0 \exp(-E'_m/RT)$ , то расчет дает для  $\omega_0$  значение, близкое к объемному, а для  $E'_m$  49 кДж/моль. Так как энергия образования вакансии в наиболее выгодной позиции в границе  $E'_f = 97$  кДж/моль, а для вакансионного механизма диффузии энергия активации равна сумме энергий образования и перемещения вакансий  $E' = E'_f + E'_m$ , то для  $E'$  получается 146 кДж/моль против 240 для энергии активации объемной диффузии.  $E'/E \approx 0,61$ , что вполне разумно.

4) Межузельные атомы малоподвижны по сравнению с вакансиями.

Совокупность результатов машинного моделирования безусловно свидетельствует в пользу вакансионного механизма, во всяком случае по сравнению с междоузельным. Следует вместе с тем подчеркнуть, что речь идет о единственном динамическом расчете миграции вакансии в границе, бездефектная структура которой была предварительно просчитана в модели структурных единиц. Никто не моделировал ни миграцию атомов по другому, кроме обмена с вакансией, механизму, ни миграцию в других моделях, например, в модели полиэдров Бернала, которая также успешно используется для описания структуры большеугловых границ зерен.

**Анализ данных о диффузии в бикристаллах.** Начнем с активационного объема. При диффузии цинка по границам кручения (111) алюминия:  $V/\Omega = 1,03-1,24$ , а  $V'/V^* = 0,79-0,95$ . Результат не отличается от полученного для поликристалла, хотя исследовалась серия границ с разными углами разориентировки. Для одной границы ( $22^\circ$ ), судя по наименьшему коэффициенту диффузии, наиболее близкой к условиям хорошего соответствия, получалось  $V'/\Omega = 0,67$  и  $V'/V^* = 0,51$ .

При диффузии индия по межфазным границам кручения в системе Sn-Ge  $V'/\Omega = 0,3-1,35$  и  $V'/V^* = 1,25-5,5$ .

Этот результат отличается от предыдущих. Активационный объем для особых границ (с хорошим сопряжением) возрастает и становится в 5,5 раз больше соответствующего значения для объемной диффузии индия в олове; правда, по сравнению с атомным объемом рост не так эффектен, всего на 35 %.

К сожалению, эти результаты трудно трактовать однозначно. При вакансионном механизме в плотноупакованных решетках  $V^* \approx \Omega$ , но в более открытых (к которым может относиться и структура границы) он уменьшается (в натрии  $V^* \approx 0,5\Omega$ ) вследствие релаксации. Таким образом, все полученные значения активационного объема не противоречат вакансионному механизму. Некоторое удивление вызывают только большие значения  $V'$  индия в межфазной границе. Несмотря на сильную ориентационную зависимость (максимумы соответствуют особым границам) энергии активации пограничной диффузии меньше, чем объемной.

Напомним, что отношение  $E'/E$  составляет для диффузии цинка в алюминии:

по границам наклона (100) 0,29-0,43, а по (111) - 0,37 - 0,62;  
по границам кручения (100) 0,41-0,67, а по (111) - 0,67-0,97;  
для диффузии никеля в системе Cu-Mo:

по границам наклона 0,66-0,89, а по границам кручения - 0,64-0,92;

для диффузии индия в системе Sn-Ge по границам кручения 0,7-1,6.

Наибольший интерес вызывают особые границы кручения (111) в алюминии и особые межфазные границы, для которых это отношение вырастает соответственно до 0,97, а в системе Sn-Ge даже 1,6 объемного значения. Все же значения  $E'/E$ , меньшие единицы, видимо, не противоречат вакансионному механизму, а только свидетельствуют об упорядоченной структуре особых границ кручения. Значения же  $E'/E > 1$  (системе Sn-Ge), по-видимому, трудно согласовать с вакансионным механизмом, если конечно, правильно сравнивать  $E'$  с объемной диффузией индия в олове.

Пожалуй, самую ценную информацию дают значения предэкспоненциального множителя  $D_0$ , связанного с энтропией активации. Если для вакансионного механизма объемной диффузии, численные значения  $D_0$  должны находиться в интервале ( $10^{-3}-1$ ) см<sup>2</sup>/с, то в экспериментах по диффузии в одиночных границах получают значения  $D'_0$ , далеко выходящие за этот интервал. При  $\delta = 0,5$  нм были найдены следующие значения  $D'_0$ :

для границ зерен (цинк в алюминии) - от  $10^{-2}$  (граница наклона (100)) до  $10^5$  см<sup>2</sup>/с (граница кручения (111));

для межфазных границ в системе Cu-Mo - от  $10^3$  до  $10^6$  см<sup>2</sup>/с;

для межфазных границ в системе Sn-Ge - от  $10^2$  до  $10^5$  см<sup>2</sup>/с;

во всех случаях максимальные значения  $D'_0$  соответствуют особым границам.

Таким образом, имеется несколько экспериментальных факторов, относящихся к диффузии по одиночным специальным границам зерен и межфазным границам в бикристаллах, которые не удается объяснить в рамках простого вакансионного механизма. Имеется в виду, что в переходном состоянии меняется положение только одной частицы. К таковым фактам относятся: высокие значения энергии активации диффузии по специальным границам кручения  $\langle 111 \rangle$  в алюминии и межфазным границам (система Sn—Ge, некоторые материалы с направленной структурой), высокие значения  $D'_0$  для границ кручения  $\langle 111 \rangle$  и межфазных границ (Sn—Ge, Cu—Mo), высокие значения активационного объема диффузии индия по межфазным границам Sn—Ge. Возможно, что сюда следует отнести и низкое значение  $V'/V^* = 0,51$  для 22-град границы кручения  $\langle 111 \rangle$ .

Ниже мы попробуем показать, что эти факты совместимы с вакансионным механизмом диффузии, но требуют рассмотрения новой модели переходного состояния, которое является коллективным в том смысле, что в нем меняется координация целой группы частиц.

*Модель гетерофазных флуктуаций.* Модель переходного состояния, о которой пойдет речь в этом разделе, связана с образованием гетерофазных флуктуаций. Мы обсудим связь между элементарным актом диффузии в твердых телах и флуктуационным образованием или исчезновением локальных состояний, координация атомов в которых соответствует структуре фаз, метастабильных в данной области температур, давлений и концентраций. Если металл не испытывает полиморфных превращений, то такой метастабильной фазой может быть жидкость; если испытывает — кристаллические фазы. Структуру какой именно фазы будет иметь гетерофазная флуктуация, зависит от интервала температур, давлений и концентраций, при которых проводится диффузионный опыт в данной системе. Скажем, вблизи температуры плавления наибольшую вероятность имеет жидкоподобная флуктуация, вблизи температуры полиморфного превращения — кристаллическая. В работе Страумала<sup>1</sup> отмечено, что для систем с несколькими фазовыми переходами первого рода возникает возможность реализации в разных температурных интервалах нескольких типов гетерофазных флуктуаций, что может приводить к сложной, неаррениусовской температурной зависимости коэффициента диффузии.

Связь переходного состояния при диффузии с "локальным плавлением", с образованием жидкоподобной гетерофазной флуктуации была, по-видимому, впервые рассмотрена Динсом, Осиповым, а также

<sup>1</sup> См. сноску на с. 131.

Хэндлером и Нахтрибом. В работе Клигера<sup>1</sup> обсуждена связь переходного состояния с локальным образованием метастабильной кристаллической фазы вблизи точки мартенситного превращения. Таким образом, гетерофазная флуктуация в этом случае представляет собой структурный фазовый переход 1 рода с низкой теплотой превращения. Эта модель была привлечена для объяснения аномалий диффузии и пластичности в кобальте и сплавах на его основе [127]. Близкие идеи были использованы для объяснения диффузионных аномалий в металлах с о.ц.к.-решеткой, испытывающих полиморфное превращение, а также других случаев аномально быстрой диффузии и самодиффузии в работах Санчеса и де Фонтена [128], Тивари и Хирано [129], Херцига [130].

Представление о переходном состоянии, как гетерофазной флуктуации, вполне совместимо с вакансионным механизмом диффузии. Действительно, представим себе, например, что в результате локального плавления в переходном состоянии жидкоподобную структуру приобретает группа из  $n$  атомов, содержащая вакансию. Однако конечное состояние после кристаллизации ничем не отличается от исходного, кроме того, что вакансия может отказать в другом узле кристаллической решетки. Таким образом, на обычном языке, принятом при описании диффузии по вакансионному механизму, мы можем сказать что произошел обмен местами между одним из атомов и вакансией. Изменение касается в основном переходного состояния. Оно меняется существенно по сравнению с классической моделью. Представление о переходном состоянии как гетерофазной флуктуации позволяет сделать грубые оценки параметров диффузии. Энергия активации, очевидно, равна энергии, которую необходимо затратить на плавление (или превращение) группы из  $n$  атомов. Следовательно,  $E = n\lambda$ , где в случае локального плавления  $\lambda$  — теплота плавления. Воспользовавшись хорошо известной корреляцией между энергией активации и теплотой плавления  $E = 15,2\lambda$ , получим, что число атомов в группе, приобретающей жидкоподобную структуру в переходном состоянии,  $n = 15$ . Это показывает, что локальное плавление захватывает одну—две координационные сферы, и в вышерассмотренном примере вакансия (после кристаллизации) оказывается, как и положено при самодиффузии по вакансионному механизму, в соседнем узле решетки.

Поскольку в переходном состоянии участвуют  $n$  частиц, можно ожидать, что энтропия активации  $S^* = S_{фл}$  вырастает по абсолютной величине по сравнению с энтропией единичного скачка:  $\max S_{фл} \approx n \cdot S_1$ . Следовательно, предэкспоненциальный множитель  $D_0 \sim \exp(S_{фл}/$

<sup>1</sup> Клигер Л.М. Исследование динамики решетки вблизи точки структурного фазового перехода первого рода в металлах. Автореф. канд. дисс. М.: МИСиС, 1977.

$(RT)$  может измениться очень сильно, на несколько порядков (вырасти или уменьшиться в зависимости от знака  $S_{\text{фл}}$ ). Активационный объем скорей всего уменьшается, так как мало увеличение объема системы в результате образования жидкоподобной структуры. Это — следствие сильной релаксации в жидком состоянии. Если же гетерофазная флуктуация связана с образованием метастабильной кристаллической структуры, мольный объем которой заметно отличается от мольного объема стабильной фазы, то можно ожидать больших значений активационного объема диффузии, что и наблюдалось при диффузии индия по межфазным границам в системе Sn—Ge (удельные объемы олова в  $\alpha$  и  $\beta$ -состояниях составляют 0,174 и 0,137 см<sup>3</sup>/г, т.е. различаются на 27 %).

Тивари и Хирано [129] постулировали, что диффузионный скачок включает три стадии: образование вакансии в одном из соседних узлов ( $\Delta G_v^f$ ), образование переходного состояния с координацией атомов, соответствующей жидкости или метастабильной кристаллической структуре ( $\Delta G_{\text{фл}}$ ), и миграцию вакансии внутри гетерофазной флуктуации ( $\Delta G_m$ ).

Соответственно, изменение свободной энергии системы при переходе из основного в переходное состояние или свободная энергия активации диффузии

$$\Delta G^* = \Delta G_v^f + \Delta G_{\text{фл}} + \Delta G_m. \quad (227)$$

Первый член в правой части выражения (227)

$$\Delta G_v^f = \Delta H_v^f - T\Delta S_v^f, \quad (228)$$

причем для нормальных металлов  $\Delta S_v^f = 1,5$ , а для всех случаев аномальной диффузии, упоминавшихся выше,  $\Delta S_v^f \approx 0$  и  $\Delta G_v^f = \Delta H_v^f$ .

Энергия, необходимая для образования флуктуации — зародыша метастабильной фазы,  $\Delta G_{\text{фл}}$ , равна разнице свободных энергий стабильной и метастабильной фаз при данной температуре  $T$  (отрезок  $PQ$  на рис. 53).

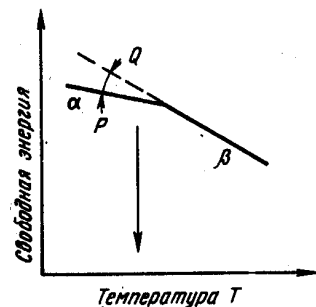


Рис. 53. Схематическое изменение свободной энергии фаз  $\alpha$  и  $\beta$  с температурой. Отрезок  $PQ$  соответствует изменению свободной энергии, необходимой для образования  $\beta$ -фазы при температуре  $T$

Значение  $\Delta G_m$  для жидкоподобной флуктуации приблизительно совпадает со значением энергии активации процесса диффузии в жидкой фазе. Согласно Свэлину оно равно  $2T_{\text{пл}}$  для щелочных металлов, а по Шербяу и Симнаду —  $3T_{\text{пл}}$  для всех жидких металлов.

Тивари и Хирано просчитали согласно этой схеме коэффициенты самодиффузии Al, Cu, Mo,  $\delta$ -железа и нескольких аномальных металлов ( $\gamma=U, \beta=Zr, \beta=Ti$ ) и получили удовлетворительное совпадение с опытом.

Недавно модель переходного состояния как жидкоподобной гетерофазной флуктуации была развита Клингером [131]. Основным новым элементом этого развития заключается в том, что флуктуация жестко связывается с участком кристалла, содержащим дефект. Соответственно, изменение свободной энергии, определяющее вероятность —  $w \sim \exp(-\Delta G_{\text{фл}}/RT)$  — образования внутри стабильной фазы I участка метастабильной (жидкоподобной) фазы II следует записать в виде:

$$\Delta G_{\text{фл}} = \Delta G_{\text{хим}} + \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{упр}} + \Delta G_{\text{деф}}. \quad (229)$$

Первые три члена в этой формуле — обычные; они определяют изменение химической, поверхностной и упругой энергии, а четвертый связан с тем, что переходное состояние не обязано наследовать дефект стабильной фазы. Применительно, например, к локальному плавлению это означает, что вакансия как бы растворяется в жидкости, и только после кристаллизации появляется снова.

Второй элемент работы [131], существенный для расчетов, заключается в предположении, что упругие искажения определяются лишь изменением объема при образовании флуктуации. Поэтому при нулевом изменении объема

$$V_{\text{фл}} = n(V_{II} - V_I) + V_{\text{деф}} = 0. \quad (230)$$

$\Delta G_{\text{упр}} = 0$  и выражение (229) преобразуются к виду:

$$\Delta G_{\text{фл}} = n(G_{II} - G_I) + \alpha\sigma(V_{II}n)^{2/3} + \Delta G_{\text{деф}}. \quad (231)$$

Здесь  $n$  — число атомов в жидкоподобной конфигурации, соответствующей переходному состоянию;  $G_{II} - G_I$  — разность объемных свободных энергий фаз (на один атом);  $V_{II} - V_I$  — разность атомных объемов;  $\alpha$  — коэффициент, зависящий от формы флуктуации;  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе раздела фаз;  $V_{\text{деф}}$  — изменение объема системы в переходном состоянии вследствие исчезновения или появления дефекта.

Выражение (230) позволяет оценить число атомов, следовательно, размер флуктуации:

$$n = -V_{\text{деф}} / (V_{II} - V_I). \quad (232)$$

При отклонении  $n$  от значения, определяемого формулой (232),  $\Delta G_{упр}$  резко возрастает.

Общие положения модели были применены в работе [131] к самодиффузии в кристаллах. Поскольку процесс этот связан с обменом местами между атомом и вакансией, т.е. с перемещением ( $\Delta G_{в}^m$ ) вакансии, то  $\Delta G_{фл.}$  рассчитываемое по формуле (231), равно  $\Delta G_{в}^m$ . Расчет параметров самодиффузии для нескольких металлов (Al, Au, Ni, Cu) дал удовлетворительное совпадение с экспериментом. Заметим, что расчет не содержит подгоночных параметров.

При оценке по формуле (232) числа атомов, образующих жидкоподобную структуру в переходном состоянии,  $n = V_{в} / (V_{ж} - V_{т})$ , где  $V_{ж}$  и  $V_{т}$  — атомные объемы в жидком и твердом металле, а объем вакансии  $V_{в}$  был принят равным  $0,8V_{т}$  автор [131] получил для разных металлов  $n = 13-20$ , т.е. вакансия смещается действительно на одно межатомное расстояние. Заметим, что этот результат справедлив для флуктуации сферической формы. При изменении формы флуктуации (например, если она вытягивается в каком-либо одном направлении) среднее расстояние, на которое смещается вакансия, может намного превосходить межатомное расстояние.

Таким образом, модель гетерофазных флуктуаций не противоречит вакансионному механизму, но существенно расширяет возможности описания диффузии. Можно сказать, что она изменяет представление о переходном состоянии при вакансионном механизме, подчеркивает коллективный характер переходного состояния, соответственно меняет оценки параметров диффузии, позволяя связать их с термодинамическими характеристиками фаз (теплотой и температурой плавления или полиморфного превращения, поверхностным натяжением, атомными объемами).

**Компенсационный эффект.** Характерной особенностью результатов, полученных при изучении диффузии по границам зерен, является линейная связь между энергией активации  $E'$  и логарифмом предэкспоненциального множителя  $\ln D'_0$ . Такая связь получила название ком-

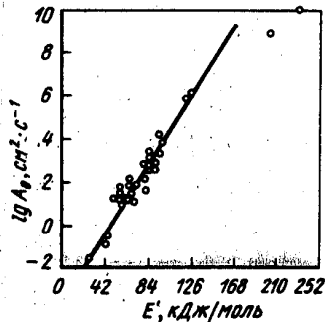


Рис. 54. Компенсационный эффект при миграции границ наклона  $\langle 1010 \rangle$  в цинке.  $A_0$  — предэкспоненциальный множитель в выражении для подвижности границ.  $E'$  — энергия миграции

пенсационного эффекта — КЭФ, поскольку одновременное увеличение или уменьшение  $E'$  и  $D'_0$  как бы компенсируют одно другое, приводя к тому, что коэффициент диффузии меняется мало.

КЭФ многократно наблюдали при изучении диффузии в других объектах: в ряду твердых растворов на основе одного растворителя [132], в нитевидных кристаллах разного диаметра [133]; в других кинетических экспериментах: при исследовании миграции границ зерен (рис. 54, [4]), в ряде задач химической кинетики. В связи с последними в нескольких работах обсуждались причины этого эффекта.

Наиболее общую идею, принадлежащую Рогинскому и Хаиту, можно качественно сформулировать так. Избыточная энергия, которую приобретает частица в переходном состоянии, на вершине потенциального барьера, диссипируется в некотором объеме, окружающем эту частицу, активируя другие частицы, находящиеся в этом объеме. Вероятность активации определяется, главным образом, соотношением времен диссипации и элементарного акта соответствующего процесса (в нашем случае временем оседлой жизни). Если диссипация происходит быстро, новые частицы успевают активироваться и не совершают диффузионный скачок.

Так или иначе, но рост разупорядоченности в некотором объеме (и, следовательно, энтропии активации) оказывается пропорциональным энергии активации. А так как согласно теории переходного состояния логарифм предэкспоненциального множителя [в выражении для константы скорости или коэффициента диффузии, например, (218)] пропорционален энтропии активации, то он оказывается пропорциональным энергии активации. Нетрудно видеть, что по смыслу эта трактовка близка к идеям, заложенным в модель гетерофазных флуктуаций.

Результаты исследования КЭФ при диффузии цинка по одиночным

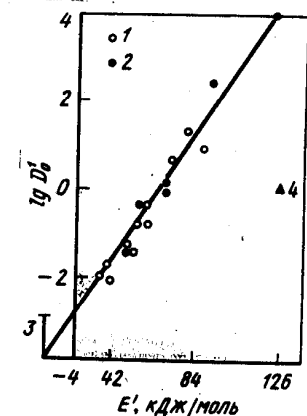


Рис. 55. Компенсационный эффект при диффузии Zn по одиночным границам зерен в алюминии: 1 — границы наклона; 2 — границы кручения; 3 — жидкость; 4 — диффузия в объеме

границам наклона и кручения в алюминии приведены на рис. 55. Линейная зависимость между логарифмом  $D_0^L$  и  $E^L$  соблюдается в широком интервале  $D_0^L$  (7 порядков). Интересно, что точка для диффузии в жидкости удовлетворительно ложится на ту же прямую ( $D_0^L \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с,  $E^L \sim 2RT \approx 10,5$  кДж/моль), в то время как точка для объемной диффузии в кристалле алюминия находится совершенно в стороне.

Подчеркнем, что как и в предыдущих случаях, КЭФ наблюдается в ряду однородных объектов, в которых меняется один параметр (при исследовании диффузии по границам — угол разориентировки, в других — концентрация примеси, диаметр нитевидного кристалла и т.д.).

Из определения КЭФ следует существование температуры компенсации  $T_{\text{комп}}$  (т.е. такой температуры, при которой для всех членов исследуемого ряда коэффициенты диффузии одинаковы. Действительно, если  $D = D_0 \exp(-E/RT)$  и  $\ln D_0 \sim E$ , то можно записать  $D_0 = A \exp(\alpha E)$ , где  $A = \text{const}$ , а множитель  $\alpha$  имеет размерность, обратную энергии, и может быть представлен в виде  $(RT_{\text{комп}})^{-1}$ , где  $T_{\text{комп}}$  — некоторая постоянная температура. Тогда ясно, что при  $T = T_{\text{комп}}$   $D = A$ , т.е. имеет одинаковое значение для всех членов ряда, несмотря на различные значения  $D_0$  (энтропии активации) и энер-

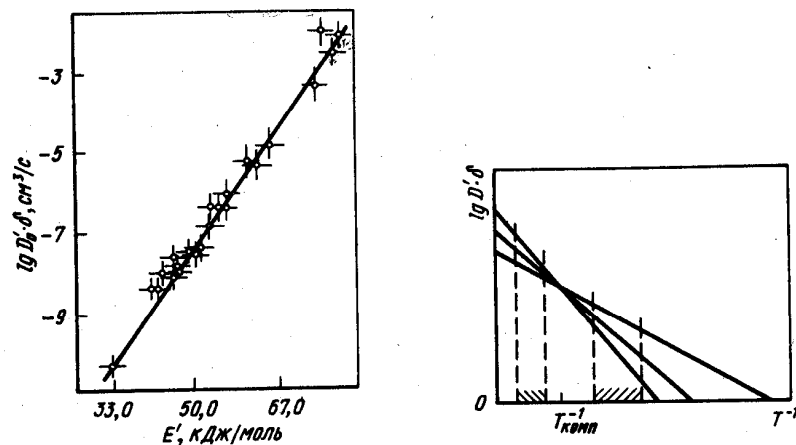


Рис. 56. Компенсационный эффект при диффузии  $\ln$  по одиночным межфазным границам в системе Sn—Ge

Рис. 57. Схематическое изображение зависимости произведения  $D^{\delta}$  от температуры при различном положении температуры компенсации относительно изучаемого интервала температур

гии активации. Таким образом,  $T_{\text{комп}}$  является температурой компенсации. Найти ее можно по углу  $\beta$  наклона прямой, построенной в координатах  $\ln D_0$  против  $E$ :  $\text{tg } \beta = (RT_{\text{комп}})^{-1}$ . Из рис. 69 следует, что при диффузии цинка по границам зерен в алюминии  $T_{\text{комп}} \approx 450$  °С. Это значение близко к температуре плавления цинка (419 °С) и к температуре эвтектического превращения в системе Zn—Al (382 °С).

Аналогичные результаты были получены при изучении диффузии по одиночным межфазным границам. КЭФ наблюдали как при диффузии никеля в системе Cu—Mo, так и при диффузии индия в системе Sn—Ge. Результаты для индия [134] показаны на рис. 56.  $T_{\text{комп}} = 27$  °С, что близко к температуре полиморфного  $\alpha - \beta$  превращения в олове (13 °С).

Заметим, что представление о существовании  $T_{\text{комп}}$  позволяет понять, почему особые одиночные границы зерен в алюминии и одиночные межфазные границы в системе Cu—Mo (с высокой энергией активации диффузии) обладают низкой диффузионной проницаемостью, а одиночные межфазные границы в системе Sn—Ge — высокой (по сравнению со случайными, неупорядоченными границами общего типа). Дело в положении интервала температур, в котором измеряется диффузия, по отношению к  $T_{\text{комп}}$ . В первых двух случаях он расположен ниже  $T_{\text{комп}}$ , а в последнем — выше. Как легко понять из схемы на рис. 57, когда интервал измерений ниже  $T_{\text{комп}}$ , большим  $E$  соответствуют большие  $D$ , а когда выше — большим  $E$  соответствуют меньшие  $D$ .

В диссертационной работе Страумала<sup>1</sup> было проведено измерение параметров диффузии индия по межфазным границам в системе Sn—Ge как в низкотемпературном (40—160 °С;  $T_{\text{комп}} \approx 27$  °С), так и в высокотемпературном интервале (180—220 °С). Были измерены параметры диффузии в одиночных границах с  $\theta = 2, 3, 10, 14, 39$  и 40°. Границы с более высокой энергией активации характеризовались более низкой диффузионной проницаемостью. Автор опять наблюдал КЭФ, но  $T_{\text{комп}} = 232$  °С — выше, чем интервал температур диффузионного опыта. Отметим, что температура компенсации совпадает с температурой плавления олова.

Нельзя не обратить внимание на то, что во всех случаях, когда наблюдали КЭФ, температура компенсации оказывалась близкой к температуре какого-либо фазового перехода: температуре плавления, температуре эвтектического превращения, температуре полиморфного превращения. При диффузии в нитевидных кристаллах  $T_{\text{комп}}$  оказалась близкой к температуре ферромагнитного упорядочения (образования доменов) в системе Cu—Zn.

<sup>1</sup> См. сноску на с. 131.

Все вышеизложенное позволяет предположить, что существование компенсационного эффекта (в частности, при диффузии по границам) можно рассматривать как подтверждение модели гетерофазных флуктуаций для переходного состояния.

В работе [102] на основании модели Рогинского — Хайта была сделана оценка числа частиц, получающих дополнительную энергию, при активации одной частицы. Были использованы данные о диффузии цинка в алюминии по границам наклона  $\langle 111 \rangle$ . Оказалось, что это число изменялось в интервале 16–22 в хорошем соответствии с оценками в модели гетерофазных флуктуаций.

В работе Клигера [131] на основе предложенного им развития этой модели было получено выражение для КЭФ и сделаны оценки  $T_{\text{комп}}$  и числа атомов  $n'$  — участников флуктуации для диффузии цинка по одиночным границам наклона в алюминии. Температура компенсации оказалась близкой к температуре плавления алюминия, а  $n'$  изменялось от 16 до 39 для границ наклона  $\langle 100 \rangle$  и от 20 до 31 для границ наклона  $\langle 111 \rangle$ . Напомним, что для самодиффузии в кристаллах  $n \approx 15$ .

Подводя итоги этого раздела и всей главы, можно сказать, что большая часть рассмотренных аргументов, значений параметров диффузии и связей между ними не противоречит представлениям о вакансионном механизме диффузии по границам зерен. Однако некоторые факты, относящиеся к особым границам зерен (по крайней мере, к особым границам кручения  $\langle 111 \rangle$  в алюминии) и к особым межфазным границам — в первую очередь высокие значения  $D_0$ , затем высокие значения активационного объема, энергии активации, а также КЭФ — позволяют предположить, что при диффузии в этих границах переходное состояние правильно описывать в модели гетерофазных флуктуаций. Координация атомов во флуктуации соответствует ближайшей (по температуре, давлению или концентрации) метастабильной фазе. Во всяком случае элементарный акт диффузии в таких границах связан с активацией группы атомов. Не исключено, что эта модель имеет более широкую область применимости: от диффузии в правильной кристаллической решетке до диффузии в сильно неупорядоченных системах (например, аморфных металлических сплавах).

## Глава IV. МИГРАЦИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

### 1. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МИГРАЦИИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Данная глава, как это следует из названия, посвящена описанию движения границ зерен. Свойство границ зерен перемещаться, и притом весьма быстро, известно давно. Это свойство лежит в основе одного из важнейших технологических процессов — вторичной рекристаллизации, с ним связано получение трансформаторной стали и пластичного молибдена, без него были бы невозможны прокатка,ковка,штамповкаи практически любая технологическая деформационная обработка металлов. Поэтому казалось естественным данные по способности границ к движению, по их подвижности, извлекать из экспериментов по рекристаллизации, точнее, по росту зерен в поликристаллических системах. Так до недавнего времени и поступали. За десятилетия собран огромный практический материал, который, будучи полезен в каждом отдельном случае, почти ничего не вносит в решение физических проблем миграции границ зерен. Развитие статистических методик обработки результатов и разработка новых экспериментальных методов не меняют существа дела. Усреднение по большому числу зерен, столь необходимое для достоверности эксперимента на поликристаллах, здесь превратилось в свою противоположность, “размывающая” картину миграции по множеству по-разному движущихся границ. Из этих данных нельзя получить взаимосвязь свойство — структура. Такие вопросы, как связь подвижности границ с ее кристаллографией, влияние температуры, давления, природы и концентрации примесных атомов на движение границ определенного типа, механизмом миграции границ зерен и целый ряд других фундаментальных аспектов миграции границ не могут быть изучены рекристаллизационными методами. Измерения подвижности границ на основе данных по среднему размеру зерен поликристалла в лучшем случае могут дать лишь грубую оценку этой величины. Рекристаллизация (вторичная) — многочастичный процесс эволюции зеренной структуры, причем процесс с участием сильно взаимодействующих частиц — границ зерен и тройных стыков. Именно поэтому попытка Хиллerta построить теорию рекристаллизации по аналогии с теорией коалесценции Лифшица — Слезова успеха не имела. Более перспективен подход, предложенный также Хиллертом и развитый в работах Кана, Моррала и Эшби [135]. В регулярной зеренной структуре, состоящей из шестиугольных зерен, в результате последовательных “переключений” сторон возникает дефект — пара пяти-семиугольных зерен. Этот дефект — названный Хиллертом “дислокацией”, весьма устойчив и, двигаясь через зеренную структуру, “поедает” — (укрупняет) зерна. При каждом шаге пары исчезает одно зерно. Скорость изменения числа зерен будет пропорциональна числу дефектов в структуре, а скорость укрупнения зерна (в рек-

ристаллизационных экспериментах — скорость перемещения границы) определяется числом "дислокаций" в системе и скоростью их перемещения. Таким образом, для того чтобы определить подвижность границ зерен из характеристик вторичной рекристаллизации, нам необходима надежная количественная теория рекристаллизации<sup>1</sup>. Без нее эти результаты имеют такую же ценность, как коэффициент диффузии, вычисленный "напрямую" из изменения среднего размера частиц при коалесценции<sup>2</sup>.

В дальнейшем мы будем обсуждать почти исключительно данные, полученные в экспериментах на одиночных границах.

## 2. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Переход к экспериментам на одиночных границах в бикристаллических образцах со строго заданными характеристиками границы и самого бикристалла — качественный скачок в изучении миграции границ.

Основной задачей методики исследования миграции является определение подвижности границы — скорости движения границы под действием единичной движущей силы. Величина  $\Delta F$ , на которую уменьшится свободная энергия системы, когда граница при своем движении пройдет ("заметет") единицу объема, называется термодинамической движущей силой.

Связь между скоростью движения границы и движущей силой в общем виде была установлена Бурке и Тарнбаллом на основе теории абсолютных скоростей реакций. Если одно из двух зерен обладает более высокой свободной энергией, чем другое (рис. 58), то частота перехода атомов из этого зерна через границу во второе зерно будет выше, чем частота обратного перехода; результирующая частота перескоков

$$f = \bar{f} - \bar{f} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{F^* - F_1}{kT}} - \frac{kT}{h} e^{-\frac{F^* - F_2}{kT}} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{F^* - F_1}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta F}{kT}}\right), \quad (233)$$

<sup>1</sup> Подход Хиллerta, несмотря на свою умозрительность, выделяет главное — скорость вторичной рекристаллизации определяется (может определяться) не только подвижностью границ зерен, но и структурными факторами, в данном случае — числом дефектов зернистой структуры.

<sup>2</sup> Линейная величина, определяемая диффузионным переносом, должна меняться пропорционально корню квадратному из времени. В теории коалесценции Лифшица—Слазова показано, что размер частиц изменяется пропорционально корню третьей степени из времени.

где  $\frac{kT}{h} = \lambda$  — частота колебаний;  $k, h$  — постоянные Больцмана и Планка, соответственно;  $F_1, F_2$  и  $F^*$  — свободные энергии атом в первом зерне, втором и в переходном состоянии:  $\Delta F = F_2 - F_1$

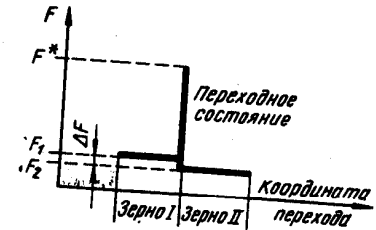


Рис. 58. Схематическое изображение свободных энергий, отвечающих точкам в кристалле, лежащих по обе стороны границы зерен

За единицу времени из зерна в зерно перейдет  $\bar{N}$  атомов:

$$\bar{N} = Nf, \quad (234)$$

где  $N$  — число атомов в плоскости границы.

Скорость смещения  $v$  границы как целого будет равна

$$v = \frac{\bar{N}b}{N} = b\nu e^{-\frac{F^* - F_1}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta F}{kT}}\right), \quad (235)$$

где  $b$  — смещение границы в результате перехода одного атома; обычно  $b$  полагают равным межатомному расстоянию.

Если  $\Delta F/kT \ll 1$ , то выражение в скобках в (235) можно разложить по степеням  $\Delta F/kT$  и получить выражение для скорости миграции границы:

$$v = b\nu \frac{\Delta F}{kT} e^{-\frac{F}{kT}} = b\nu \frac{\Delta F}{kT} e^{-\frac{F}{kT}}, \quad (236)$$

где  $F = F^* - F_1 \approx F^* - F_2$ .

Величина  $\Delta F$  называется (и является) движущей силой процесса миграции и равна разности свободной энергии атомов в двух зернах.

Из выражения (236) следует, что скорость миграции границы пропорциональна движущей силе миграции  $\Delta F$ . Коэффициент пропорциональности  $A$  называется подвижностью границы. Различают микроскопическую или истинную подвижность  $A$  элемента границы, которая есть свойство самой границы, ее строения и зависит от свойств системы и особенностей процесса миграции, и макроскопическую подвижность  $A$  — измеряемую на опыте величину; ее измерение есть основ-



ная цель эксперимента по миграции. Следующий шаг — анализ полученных результатов по макроскопической подвижности на основе известных теоретических представлений о микроскопической подвижности, ее связи со структурой границ, природой и концентрацией примеси и т.д.

Таким образом, надежная информация о подвижности границ может быть получена только в физически корректном эксперименте, выполненном на одиночных границах с заданными кристаллографическими характеристиками в образцах известного химического состава. Корректность же — воспроизводимость — самого эксперимента по миграции обеспечивается рядом требований: надежностью выбранной методической схемы миграции в смысле контролируемости движущей силы процесса, температурной стабильности, воспроизводимости и возможности изменения  $\Delta F$  в достаточно широких пределах; изучением движения границы, свободного от возмущающего влияния различных дефектов кристаллической решетки; наконец, способами приготовления бикристаллов, обеспечивающими определенность выбранной методической схемы, параметров границ, самого кристалла.

### 3. ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ МИГРАЦИИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

По размерности (энергия на единицу объема) и по физическому смыслу  $\Delta F$  представляет собой давление — силу, действующую на единицу площади границы. Источники же движущей силы могут быть самые различные. В принципе, ими являются градиенты любой интенсивной термодинамической переменной: температуры, давления, плотности дефектов, плотности энергии (например, упругой деформации), концентрации примеси, напряженности магнитного поля и т.д. Однако не все теоретически возможные движущие силы реализуемы, или же оказываются весьма малыми по значению.

Избыточная плотность дефектов в одном из зерен бикристалла — мощный источник движущей силы, если речь идет о дислокациях<sup>1</sup>. К достоинствам этого вида движущей силы следует отнести простоту его создания, относительную воспроизводимость, возможность менять значения движущей силы в достаточно широких пределах и получать самые большие (из известных в настоящее время) значения движущей силы миграции ( $\Delta F = \rho G b^2$ , где  $\rho$  — плотность дислокаций;  $G$  — модуль

<sup>1</sup> Избыточная плотность вакансий в одном из зерен бикристалла также могла бы служить движущей силой миграции. Оценки показывают, что при энергии образования вакансий  $\sim 1$  эВ разность в их атомной концентрации  $\sim 10^{-5}$  (вблизи от температуры плавления) дает  $\Delta F \sim 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>. Но основной и неустраняемый недостаток — сильная нестабильность при характерных температурах эксперимента — исключает использование этого типа дефектов в качестве реального источника движущей силы миграции.

упругости;  $b$  — вектор Бюргерса; при  $\rho \sim 10^{15}$  м<sup>-2</sup>,  $G \sim 10^{11}$  Дж/м<sup>3</sup>,  $b^2 \approx 10^{-19}$  м<sup>2</sup>;  $\Delta F \sim 10^7$  Дж/м<sup>3</sup>). Все это обуславливает широкое использование этого вида движущей силы, несмотря на существенный недостаток — изменение  $\Delta F$  в процессе изотермического отжига. Методические ухищрения и предварительные эксперименты позволяют снизить влияние этого неблагоприятного фактора и сделать его достаточно малым.

Разница в плотности субграниц между зернами бикристалла дает достаточно стабильную и, в общем, воспроизводимую движущую силу миграции большеугловой границы. Особенно это относится к линейчатой субструктуре, полученной при выращивании кристалла. В этом случае движущая сила составляет  $\sim 2 \div 3 \cdot 10^2$  Дж/м<sup>3</sup>. Регулировать  $\Delta F$  в широких пределах невозможно, а воспроизводимость ее требует тщательного и кропотливого эксперимента. Достоинством этого вида движущей силы миграции является возможность изучать движение плоской границы, к которой, собственно, и относятся все микроскопические теории миграции границ.

Выше уже отмечалось, что движущую силу миграции можно представить себе как давление, оказываемое на границу со стороны зерна с меньшей плотностью энергии. В ряде методик движущая сила действительно обусловлена разностью давлений по обе стороны межзеренной границы:

$$\Delta F = \Omega \Delta P, \quad (237)$$

где  $\Omega$  — атомный объем.

Разность давлений  $\Delta P$  может быть создана чисто механическим путем, но чаще всего благодаря разности капиллярных давлений по обе стороны искривленной границы зерен. Капиллярное давление

$$\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (238)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение, а  $R_1$  и  $R_2$  — главные радиусы кривизны границы зерен.

Экспериментальные методики исследования миграции границ, использующие этот источник движущей силы — энергию самой границы — обладают целым рядом достоинств. Это — возможность регулировать в определенных пределах значение движущей силы, хорошая воспроизводимость, стабильность при данной температуре. Абсолютное значение движущей силы лежит в интервале  $10-10^4$  Дж/м<sup>3</sup>.

*Анизотропия магнитной восприимчивости бикристалла* — как источник движущей силы. Маллинз использовал анизотропию магнитной восприимчивости висмута в направлениях параллельном и перпендикулярном оси  $C$ . В этом случае движущая сила

$$\Delta F = \frac{\Delta \chi}{2} H^2 (\cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2), \quad (239)$$

где  $\theta_1, \theta_2$  — угол между направлением поля и осями  $C$  для каждого из зерен бикристалла;  $H$  — напряженность магнитного поля;  $\Delta \chi$  — разность магнитных восприимчивостей в направлениях параллельном и перпендикулярном оси  $C$ . В экспериментах Маллинза  $\Delta F$  достигала  $\sim 10^3$  Дж/м<sup>3</sup>. Достоинством метода является возможность менять движущую силу от нуля до максимально возможного значения непосредственно в ходе эксперимента. Однако применимость этого вида движущей силы сильно ограничена. Единственные измерения миграции границы сделаны на висмуте и носят характер единичного эксперимента.

*Анизотропия поверхностного натяжения* внешней поверхности бикристалла также может быть источником движущей силы. Если по обе стороны границы на внешней поверхности кристалла лежат кристаллографические плоскости с существенно различной поверхностной энергией, то это может быть использовано для создания движущей силы миграции, которая будет "толкать" границу в направлении поверхности с высокой энергией. В этом случае

$$\Delta F = 2\Delta\sigma^S/\lambda,$$

где  $\Delta\sigma^S$  — разность поверхностных натяжений по обе стороны границы;  $\lambda$  — толщина пластины.

Максимальное значение движущей силы ограничено необходимостью использовать тонкие образцы, для которых поверхность из источника движущей силы превращается в источник торможения. Вероятно, разумно, чтобы оптимальное значение  $\Delta F$  не превышало  $\sim 10^3$  Дж/м<sup>3</sup>.

Список движущих сил миграции, естественно, не ограничивается перечисленными. Как источники  $\Delta F$  в литературе обсуждаются гра-

диент температуры ( $\Delta F = \frac{\Delta S \delta \text{ grad } T}{\Omega}$ , где  $\Delta S$  — разность энтропий

между границей и зерном,  $\delta$  — толщина границы,  $\Omega$  — атомный объем;  $\Delta F$  при самых благоприятных условиях —  $\text{grad } T \sim 10^5$  К/м,  $\Delta S$  — энтропия плавления — не превышает  $\sim 10$  Дж/м<sup>3</sup>); энергия упругих напряжений ( $\Delta F = \frac{\tau^2}{2} \left( \frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right)$ , где  $\tau$  — упругое напряжение,  $E_1, E_2$  —

модули упругости соседних зерен,  $\Delta F = 10^2$  Дж/м<sup>3</sup>) и др. Однако мы решили ограничиться лишь теми видами движущих сил, которые были реализованы в экспериментах по измерению скорости миграции границ зерен.

Рассмотренные движущие силы миграции являются основой многочисленных методических схем изучения миграции, причем, понятно,

что на одной и той же движущей силе может быть построено несколько существенно различных схем измерения подвижности границ.

Термодинамическая движущая сила  $\Delta F$  действует как на движущуюся, так и на неподвижную границу. Действие тормозящих сил, к рассмотрению которых мы переходим, граница испытывает только при своем движении — на неподвижную границу эти силы не действуют. Тормозящие силы возникают при взаимодействии движущейся границы с дефектами кристалла — микро- и макроскопическими — точечными дефектами (вакансии, примесные атомы), дислокациями, объемными включениями второй фазы (частицы), границами субзерен, внешней поверхностью кристалла. Некоторые из перечисленных дефектов (как, например, частицы второй фазы) являются весьма специфическими, другие, как примесные атомы или внешняя поверхность кристалла, присутствуют всегда. Соответственно различно и внимание, которое мы будем им уделять.

Влияние точечных дефектов на движение границ зерен — атомов примеси замещения вакансий, внедренных атомов — всегда учитывается при анализе эксперимента, его исследование часто является основной целью. Считается, что избыточные вакансии ускоряют движение границы [136, 137]. Однако при исследовании миграции одиночных границ обычно имеют дело с хорошо отождествленными образцами, поэтому влияние избыточных вакансий и внедренных атомов на движение границ в этих экспериментах, вероятно, незначительно.

Взаимодействие движущейся границы с примесными атомами учитывается во всех случаях, поскольку, как ни велики успехи в получении чистых веществ, максимальная чистота не превышает  $10^{-6} \div 10^{-5}$  (по другим оценкам —  $10^{-4} - 10^{-3}$ ) % (ат.).

Количественный учет влияния линейных дефектов — в основном решеточных дислокаций — на движение межзеренных границ в настоящее время затруднен. Дислокации изменяют практически все аспекты процесса миграции — движущую силу, структуру движущейся границы, ее подвижность и диффузионные характеристики, свойства окружающего объема.

Если в системе имеются распределенные мелкие включения, то их взаимодействие с границей зерен тормозит ее. Рассмотрим простейший вид взаимодействия — "геометрический", когда выгода от присутствия частиц второй фазы заключается в том, что они "вырезают" из границы кружочки площадью  $\pi r^2$  ( $r$  — радиус частицы). В этом случае свободная энергия 1 см<sup>2</sup> границы

$$F = (1 - n\pi r^2)\sigma, \quad (240)$$

где  $n$  — число частиц на 1 см<sup>2</sup> границы;  $\sigma$  — поверхностное натяжение границы.

Если частицы сдвинуть на некоторое расстояние  $\delta x$  от плоскости

границы, то сила, возвращающая их в прежнее положение, — сила связи частица — граница:

$$f = \delta F / \delta x = -2\pi n (\delta x) \sigma. \quad (241)$$

Если в  $1 \text{ см}^3$  объема содержится  $N$  частиц, то объемная доля частиц  $c = 4/3\pi r^3 N$ . Частицы, "сидящие" на границе, заключены внутри объема  $2r \times 1 \text{ см}^2$ , т.е.  $n = 2rN$ , или

$$n = 2rN = 3c / 2\pi r^2. \quad (242)$$

Таким образом, максимальная тормозящая сила, действующая на границу со стороны микровключений (при  $\delta x = r$ )

$$\Delta F_T = -3c\sigma/r. \quad (243)$$

Сила  $\Delta F_T$  называется зинеровской силой торможения. Оценки показывают, что при  $c = 10^{-2}$ ,  $\sigma = 50 \text{ Дж/м}^3$  и  $r = 1 \text{ мкм}$   $\Delta F_T \approx -10^4 \text{ Дж/м}^3$ , т.е.  $\Delta F_T$  сравнима с обычно используемыми движущими силами миграции. Поэтому при изучении миграции одиночных границ объемных включений приходится избегать (с помощью технологических приемов приготовления образцов, что, в общем, всегда удается). Точно также может быть сведено на нет и возмущающее влияние внутренних поверхностей раздела — границ блоков.

Сложнее обстоит дело с внешней поверхностью кристалла. Во всех известных экспериментальных методиках положение границы фиксируют по линии выхода ее на внешнюю поверхность, т.е. как раз в области, где влияние последней особенно существенно. В образцах малой толщины влияние поверхности может привести к полному изменению картины явления.

Однородная внешняя поверхность кристалла не должна возмущать пересекающую ее границу зерен. Признаком взаимодействия в данном случае должно быть нарушение однородности внешней поверхности. Из термодинамических соображений следует, что в месте выхода межзеренной границы на внешнюю поверхность кристалла должна возникнуть канавка. Размер и форма этой канавки определяются механизмом переноса вещества, доминирующим при данных условиях, температурой и временем роста. Поскольку перемещение подобной канавки связано с переносом массы, при определенных условиях она будет двигаться вместе с границей, не тормозя ее. Затем, по мере роста, канавка начнет тормозить границу и в дальнейшем (опять же в зависимости от ряда факторов) может оторваться от границы или практически затормозить ее движение. Экспериментально же всегда исследуется движение комплекса граница — канавка. Таково качественное изложение явления.

Необходим обоснованный критерий, позволяющий судить о степе-

ни возмущающего влияния внешней поверхности на движение границы в каждой методической схеме исследования миграции и о том, что нужно изменить, чтобы сделать это влияние достаточно малым.

Впервые обратил внимание на то, что внешняя поверхность кристалла может тормозить движение границ зерен, Маллинз. В работе [138] сделана попытка определить динамику границы, взаимодействующей с поверхностью, и провести с этой точки зрения детальный анализ экспериментальных методик и результатов.

Существенно, что скорость движения границы, взаимодействующей с поверхностью, определяется не только характеристиками границы и движущей силой, но зависит и от параметров образца. Так, если скорости движения различных точек границы незначительно различаются (по сравнению со значением скорости), то можно считать, что граница движется как целое со скоростью  $v$  [138]:

$$v(t) = \frac{\Delta F_A}{1 + \frac{2A}{A_g(t)\lambda}}. \quad (244)$$

Из выражения (244) видно, что движение комплекса граница — канавка определяется подвижностью границы  $A$ , подвижностью канавки  $A_g(t)$  и толщиной образца  $\lambda$ .

Подвижность канавки  $A_g(t)$  определяется доминирующим механизмом переноса атомов и ее размером. Объемная диффузия существенна лишь при размерах канавки более 10 мкм. Для металлов с низкой упругостью пара (Al, Au, Ni и т.п.) основным механизмом развития канавок является поверхностная диффузия. В этом случае зависимость подвижности канавки от времени имеет вид:

$$A_g(t) = C_1 t^{-3/4}. \quad (245)$$

Для металлов с высокой упругостью пара (Zn, Mg) канавки могут образовываться и путем переноса атомов через газовую фазу. При размерах канавки, меньших длины свободного пробега в газе, лимитирующими стадиями переноса являются испарение и конденсация; если размер канавки велик по сравнению с длиной свободного пробега, процесс определяется диффузией в газовой фазе.

Временная зависимость подвижности канавки для лимитирующей стадии — диффузии в газовой фазе:

$$A_g(t) = C_2 t^{-2/3}, \quad (246)$$

а для испарения — конденсации:

$$A_g(t) = C_3 t^{-1/2}. \quad (247)$$

Оценки дают:  $C_1 \sim 10^{-5} \text{ м}^3 \text{ с}^{1/4} / \text{Дж}$  — для алюминия;  $C_2 \sim 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ с}^{1/3} / \text{Дж}$  и  $C_3 \sim 10^{-4} \text{ м}^3 \text{ с}^{1/2} / \text{Дж}$  — для цинка [138].

Граница сможет оторваться от канавки, если удовлетворятся критерий:

$$\rho = \Delta F \lambda \sigma^S / 2\sigma > 1. \quad (248)$$

В противном случае граница будет двигаться вместе с канавкой со все уменьшающейся скоростью.

В начальный период образования канавки смещение границы

$$l(t) = \Delta F A t, \quad (249)$$

т.е. скорость границы удовлетворяет режиму теории абсолютных скоростей реакций, а через достаточно большой временной интервал

$$l(t) \sim t^\epsilon, \quad (250)$$

где  $\epsilon$  — показатель степени, определяемый лимитирующим механизмом переноса атомов.

Лимитирующим механизмом переноса определяется и период  $\tau$  между последовательными отрывами границы от канавки. Так, для поверхностной диффузии

$$\tau = \left[ \frac{A}{C_1 \lambda} \left( \frac{\Delta F \lambda}{\sigma \theta_c} - 1 \right) \right]^{-4/3} \quad (251)$$

(соответствующие выражения получены и для других механизмов переноса).

С уменьшением движущей силы или толщины образца период  $\tau$  растет и стремится к бесконечности по мере того, как критерий  $\rho$  (248) стремится к 1. Физически это означает, что граница вообще не отрывается от канавки. Миграция практически прекращается. Это верно в том смысле, что скорость движения границы стремится во времени к нулю, но остановить границу канавка не может — интеграл

$$l(\infty) = \int_0^\infty v(t) dt \text{ расходится для всех механизмов образования и перемещения канавки.}$$

Следовательно, возможно существование некоторого периодического процесса, вызванного образованием канавки термического травления по линии выхода границы зерен на внешнюю поверхность, совместным движением границы и канавки, отрывом движущейся границы от канавки, ростом новой канавки и т.д. Результат этого процесса должен проявиться в скачкообразном характере движения межзеренной границы. На рис. 59 показана эволюция формы движущейся грани-

цы после отрыва от канавки (расчет [138]), а на рис. 60 — зависимость смещения границы зерен в бикристаллах цинка от времени, полученная по результатам микрокино съемки [139]. Возникающую при

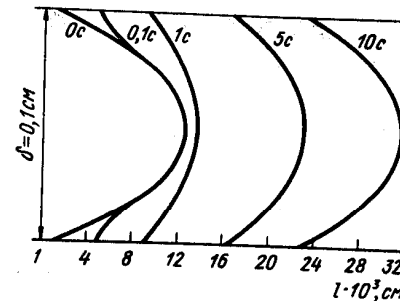


Рис. 59. Динамика изменения формы движущейся границы зерен, взаимодействующей с внешней поверхностью (расчет)

этом картину сейчас называют пространственно-временной периодической диссипативной структурой [140].

Полученные результаты позволяют сформулировать требования, выполнение которых делает эксперимент по исследованию подвижности границ физически корректным в том смысле, что изучаются непосредственно свойства движущейся границы, не искаженные влиянием поверхности. Критерием того, что поверхность практически не возмущает движение границы, является:

$$\rho = \frac{\Delta F \lambda}{2\sigma \theta_c} \approx \frac{\Delta F \sigma^S \lambda}{\sigma^2} \gg 1. \quad (252)$$

Поскольку во многих методиках изучения миграции границ движущая сила создается поверхностным натяжением самой границы или внешней поверхности, выполнение условия (252) может оказаться

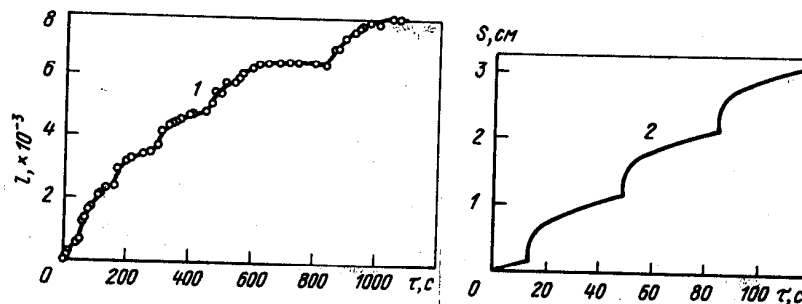
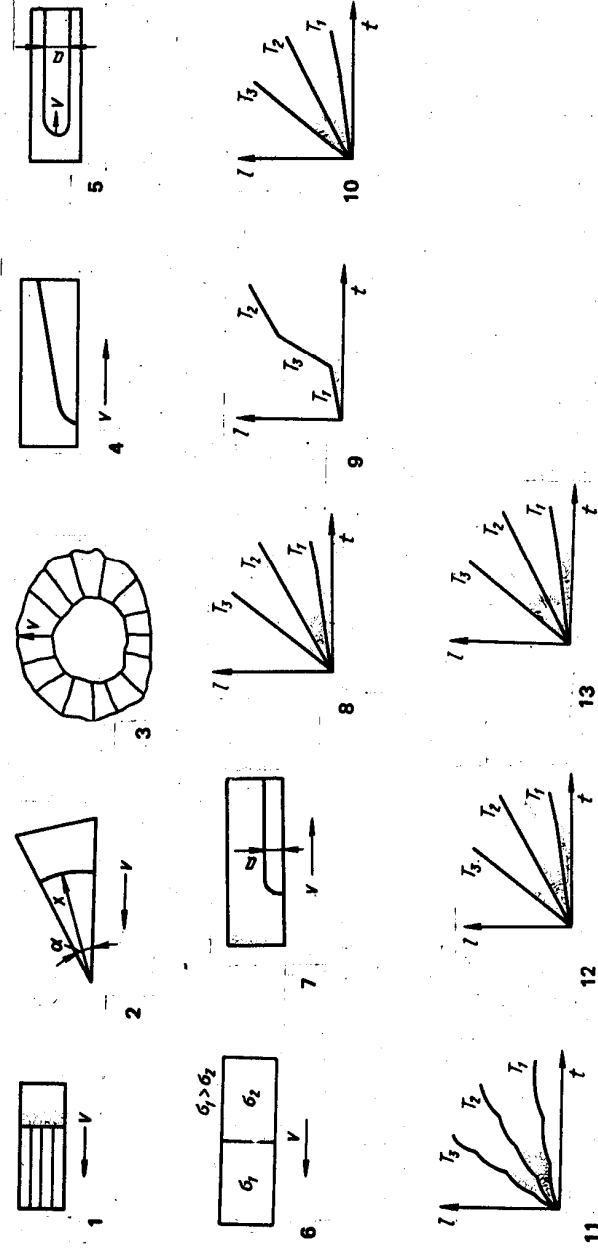


Рис. 60. Зависимость смещения границы зерен в бикристаллах цинка от времени: 1 — экспериментальная кривая; 2 — расчетная кривая

Таблица 2. Методические схемы изучения миграции одиночных границ зерен



| № п/п | Источник, характер движущей силы, $\Delta F$ , Дж/м <sup>3</sup>         | Схема миграции | Толщина образца $k$ , см | Металлы | Метод фиксации границы зерен                                      | Характер зависимости смещения границы от времени $v(t)$ | Интервал между двумя последовательными фиксациями положения границы, с | Характер зависимости $v(\Delta F)$       | Критерий $\rho$ , характеризующий взаимодействие с внешней поверхностью                           |
|-------|--------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.    | Энергия линейчатой субструктуры $\Delta F = 4 \cdot 10^4 = \text{const}$ | Рис. I         | 0,25                     | Pb      | Канавки химического травления                                     | Рис. VIII                                               | $60 \div 10^5$                                                         | —                                        | $\rho^1 = 10 \div 15$                                                                             |
| 2.    | Энергия угловой границы зерен $\Delta F = \sigma/R = 10^4 \div 10^5$     | Рис. II        | 0,25—0,5                 | Al      | Канавки термического травления                                    | —                                                       | $10^4$                                                                 | $v \sim \Delta F^{1,5 \div 4}$           | $\rho^1 = 3\lambda/R$ ;<br>$\rho_2 \approx 6 \tan \alpha$ , $\rho_{\text{эксп}} = 0,5 \div 5$     |
| 3.    | Энергия деформированной матрицы $\Delta F = 10^4 \div 10^5$              | Рис. III       | 0,01                     | Au      | То же                                                             | Рис. IX                                                 | $600 \div 10^4$                                                        | —                                        | $\rho_{\text{эксп}} = 5 \cdot 10^2 \div 5 \cdot 10^5$                                             |
| 4.    | Энергия угловой границы зерен $\Delta F = \sigma/R = 10^4 \div 10^5$     | Рис. IV        | 0,5                      | Al      | " "                                                               | Рис. X                                                  | $15 \div 2 \cdot 10^4$                                                 | $v \sim \Delta F$                        | $\rho_1 = 3\lambda/R$ ;<br>$\rho_2 = 3r(\theta, \alpha) \approx 1$ ;<br>$\rho_{\text{эксп}} = 10$ |
| 5.    | То же                                                                    | Рис. IV        | 0,1                      | Cu      | " "                                                               | Рис. X                                                  | —                                                                      | $v \sim \Delta F$                        | $\rho_{\text{эксп}} = 10$                                                                         |
| 6.    | То же                                                                    | Рис. IV        | 0,1—0,2                  | Zn      | Микроскопия с пленкой в поляризованном свете, отжиг не проводился | Рис. XI                                                 | Скорость съемки 1 кадр за 3—15 с                                       | Для начальных участков $v \sim \Delta F$ | $\rho_{\text{эксп}} = 10$                                                                         |

| № п/п | Источник, характер движущей силы, $\Delta F$ , Дж/м <sup>3</sup>                                                            | Схема миграции | Толщина образца $\lambda$ , см | Металл | Метод фиксации границы зерна                                                                                               | Характер зависимости смещения границы от времени / (t) | Интервал между двумя последовательными фиксациями положения границы, с | Характер зависимости $v(\Delta F)$ | Критерий $\rho$ , характеризующий взаимодействие с внешней поверхностью                                                            |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7.    | Энергия боковой угловой границы зерен $\Delta F = \frac{2\sigma}{a} = 10^3 \div 10^4 = \text{const}$                        | Рис. V         | 0,15—0,2                       | Al     | Канавки термического травления. Непрерывная фиксация положения границы на рентгеновской установке автوماتического слежения | Рис. XII                                               | 30—300                                                                 | $v \sim \Delta F$                  | $\rho = \frac{\sigma^2 \lambda}{\sigma a}$<br>$\rho_{\text{эксп}} = 5 \div 7$                                                      |
| 8.    | Энергия боковой угловой границы зерен $\Delta F = \frac{2\sigma}{a} = 10^3 \div 10^4 = \text{const}$                        | Рис. V         | 0,1—0,2                        | Zn     | Микрокиносъемка в поляризованном свете; отжиг на прорывал                                                                  | Рис. XII                                               | Скорость съемки 1 кадр в 3—5 с                                         | $v \sim \Delta F$                  | $\rho_{\text{эксп}} = 5 \div 25$                                                                                                   |
| 9.    | Разность поверхностных энергий $\Delta F \approx \frac{2\Delta\sigma}{\lambda} \approx 10^3 \div 10^4 = \text{const}$       | Рис. VI        | 0,015—0,03                     | Fe     | Канавки термического травления                                                                                             | —                                                      | $10^3 - 10^4$                                                          | —                                  | $\rho = \frac{6\Delta\sigma^2}{\sigma}$ ;<br>$\rho_{\text{эксп}} = 1$                                                              |
| 10.   | Энергия боковой угловой границы зерен $\Delta F = \frac{\sigma}{a} \approx 10^3 \div 10^4 = \text{const}$                   | Рис. VII       | 0,15—0,2                       | Al     | Непрерывная фиксация положения границы на рентгеновской установке автوماتического слежения                                 | Рис. XIII                                              | Скорость съемки 1 кадр в 3—5 с                                         | $v \sim \Delta F$                  | $\rho_1 = \frac{\sigma^2 \lambda}{\sigma a}$<br>$\rho_2 = \frac{\sigma^2}{\sigma} \approx 3$<br>$\rho_{1 \text{ эксп}} = 5 \div 7$ |
| 11.   | Энергия боковой угловой границы <sup>1)</sup> $\Delta F = \frac{\sigma}{a} = 3 \cdot 10^3 \div 1 \cdot 10^4 = \text{const}$ | Рис. VII       | 0,2                            | Sn     | Канавки термического травления                                                                                             | Рис. XIII                                              | 30—300                                                                 | $v \sim \Delta F$                  | $\rho_{1 \text{ эксп}} = 5$                                                                                                        |

<sup>1)</sup> Здесь и далее принимается  $\sigma/a \approx 3$ .

<sup>2)</sup> Критерий  $\rho$ , характеризует взаимодействие границы зерен с "лицевой" поверхностью образца,  $\rho_2$  — с боковой.

<sup>3)</sup> Эксперименты проводили при различных гидростатических давлениях в интервале 0—1,6 МПа.

принципиально невозможным. Поэтому интересно рассмотреть с этой точки зрения все известные нам методические схемы исследования миграции. Обсуждаемые методики сведены в табл. 8.

Использование критерия  $\rho$  в качестве классификатора позволяет разделить существующие методики исследования миграции одиночной границы на две группы. К первой группе относятся методики, в которых движущая сила определяется разностью плотностей свободной энергии зерен бикристалла и не зависит от формы образца и границы, ее положения и энергии. Из них наибольшее значение  $\Delta F$  и, естественно,  $\rho$  в методике № 3. Возмущение внешней поверхностью здесь практически отсутствует, однако создание одиночной границы с заданными свойствами в этой методике — исключительно сложная задача. Схема № 1 использовалась Остом и Раттером, с ее помощью получены интересные результаты по ориентационным и концентрационным зависимостям миграции одиночных границ зерен. Одним из ее достоинств является возможность устранить влияние поверхности, увеличивая толщину образца.

Во вторую группу вошли методики, движущая сила которых создается поверхностной энергией, поверхностным натяжением самой границы. Это методики "клина" (№ 2 в табл. 8), "уголка" № 4, "зернограничной полупетли" — № 7 и "частичной зернограничной полупетли" — № 9. Указанные методики получили в последнее время наибольшее распространение, с их помощью выполнены многочисленные исследования миграции границ в разных материалах (см., например, [55, 141—147]). Большое распространение методик этой группы связано с высокой стабильностью движущей силы как во времени, так и в температурном интервале, воспроизводимостью и возможностью менять ее в достаточно широких пределах. Недостатком таких методических схем является невозможность в некоторых случаях устранить возмущающее влияние внешней поверхности. Особенно это относится к схемам 4, 9, 10 (см. табл. 8). Действительно, если влияние горизонтальных поверхностей (критерий  $\rho_1$ ) можно сделать малым, увеличивая толщину образца, то с боковой поверхностью (критерий  $\rho_2$ ) дело обстоит иначе. Их влияние является "врожденным" пороком подобных схем, поскольку движущая сила миграции для рассматриваемых методик

$$\Delta F \sim a/a, \quad (253)$$

где  $a$  — линейная характеристика движущей силы.

В этом случае значение критерия  $\rho$  это константа, определяемая отношением значений поверхностных энергий границы и поверхности, константа, не превышающая, как показывают оценки, 10. Для объектов с низкой диффузионной подвижностью, при не очень высоких температурах и небольших временах отжига влияние поверхности еще не

сказывается. Но для цинка с его высокой летучестью схема № 4 приводит к скачкообразному движению границы (рис. 70), тогда как при использовании схемы № 7 зависимость смещения границы от времени линейная [148].

Схема № 2 использовалась Ратом и Ху для изучения движения границ зерен в алюминии. Здесь также необходимо учитывать влияние как горизонтальной, так и боковой поверхности, однако ситуация несколько иная. Движущая сила в этой схеме

$$\Delta F = \sigma/R, \quad (254)$$

но значение критерия  $\rho$  может быть сделано достаточно большим путем увеличения угла при вершине клина, и толщины образца.

Результаты экспериментов неоднократно обсуждались в литературе. Для этого были реальные основания: в работах Рата и Ху обнаружено, что зависимость скорости движения границы от движущей силы существенно нелинейна, и в изученном интервале может быть аппроксимирована выражением  $v \sim \Delta F^m$ , где  $m = 1,5 \div 4$ . Это не согласуется с теорией абсолютных скоростей реакций, дающей, как известно, линейную зависимость. Авторы и ряд комментаторов объясняли этот факт влиянием примесных атомов. В работе [138] показано, что данные результаты, по-видимому, связаны с неучтенным взаимодействием границы с внешней поверхностью. Отжиг образцов проводился в восстановительной атмосфере, а положение границы фиксировали через большие промежутки времени, определяя усредненную скорость движения границы:

$$\bar{v} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ \int_0^t v(t) dt / t \right\} = \frac{1}{t} \int_0^t v(t) dt. \quad (255)$$

Лимитирующий механизм переноса атомов при образовании канавки в алюминии — поверхностная диффузия. Для нее [138]:

$$v = 4\Delta F \cdot A \left\{ \frac{1}{k^3} - \frac{1}{6k^4} \ln \frac{(1+k)^2}{1+k^2} - \frac{1}{k^4 \sqrt{3}} \left( \arctg \frac{2k-1}{\sqrt{3}} + \pi/6 \right) \right\}; \quad (256)$$

$$k = [\Delta F \lambda \sigma_c - 1]^{-1/3}.$$

Зависимость (256) при значениях параметров, характерных для экспериментов Рата и Ху, приведена на рис. 61. При достаточно больших движущих силах, как и следовало ожидать,  $v \sim \Delta F$ , при малых же  $\Delta F$  взаимодействие границы с поверхностью существенно искажает линейную зависимость  $v(\Delta F)$ . Как видно из рис. 61, действительно наблюдается зависимость  $v \sim \Delta F^{1,5-4}$ . При меньших значениях  $\Delta F$  эта зависимость может стать еще более резкой. Заметим, что оценка критерия  $\rho$  для экспериментов Рата и Ху дала значение  $0,5 \div 5$ .

Значительный интерес представляет, на наш взгляд, схема № 7. Она сочетает в себе достоинства схемы № 9 — постоянство движущей силы — и схемы № 2 — возможность исключить влияние внешней поверхности. Критерий этой схемы

$$\rho = \sigma^2 \lambda / \sigma a. \quad (257)$$

Принимая  $\rho > 10$ , получим, что для корректности эксперимента необходимо, чтобы  $\lambda/a > 3$ . На рис. 62 приведена зависимость  $v(\Delta F)$ , полученная на алюминии с помощью указанной методики. При малых движущих силах, как и следовало ожидать, наблюдается обусловленное поверхностным торможением отклонение от линейности. Необходимо отметить еще одно достоинство методики зернограничной полупетли (схема № 7) — возможность точного расчета формы стационарно движущейся полупетли и ее характеристик [149]. Полученные в работе [149] соотношения позволяют определить скорость стационарного движения границы как целого — полупетли — в зависимости от движущей силы, если известна зависимость микроскопической подвижности  $\bar{A}(v)$  от нормальной скорости элемента границы  $v$ . В эксперименте наблюдают, однако, макроскопическую подвижность полупетли  $A$ . Следующее уравнение [149] полностью отображает

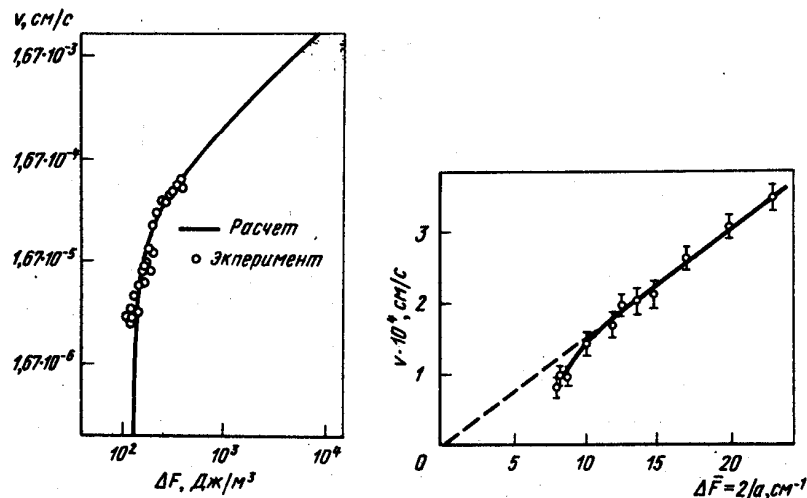


Рис. 61. Зависимость средней скорости движения границы зерен от движущей силы (В.В. Рут, Н. Ну)

Рис. 62. Зависимость скорости движения межзеренной границы от движущей силы

связь между микроскопическими кинетическими свойствами границы и макроскопическими свойствами полупетли:

$$\bar{A}(v) = \frac{1}{\pi \sigma v} \int_0^v \frac{v \frac{da}{dv} + 2a(V)}{\sqrt{v^2 - V^2}} V^2 dV, \quad (258)$$

где  $a(v)$  — функция, обратная  $V(a)$ ;  $a$  — ширина полупетли;  $v$  — скорость движения границы как целого.

На рис. 63 и 64 приведены экспериментально полученная форма движущейся границы в виде зернограничной полупетли и расчет по данным работы [149].

Таким образом, схема № 7 зернограничной полупетли (см. табл. 8) позволяет по известной зависимости  $v(\Delta F)$  определить микроскопическую подвижность.

Методика изучения миграции границ зерен с постоянной движущей силой методом зернограничной полупетли не позволяет получить достаточно большие движущие силы — методически очень трудно вырастить узкий средний кристалл. Минимальный размер среднего кристалла, полученный в экспериментах на цинке, имел значение  $\sim 0,1$  мм [148]. Основными достоинствами схемы изучения миграции границ методом "уголка" (рис. 65) являются относительная простота приготовления образцов и возможность варьирования движущей силы — изменением угла подхода  $\alpha$  первоначально плоской границы к поверхности. Методика уголка относится к методикам с контролируемой движущей силой процесса миграции. Термин "контролируемая движущая

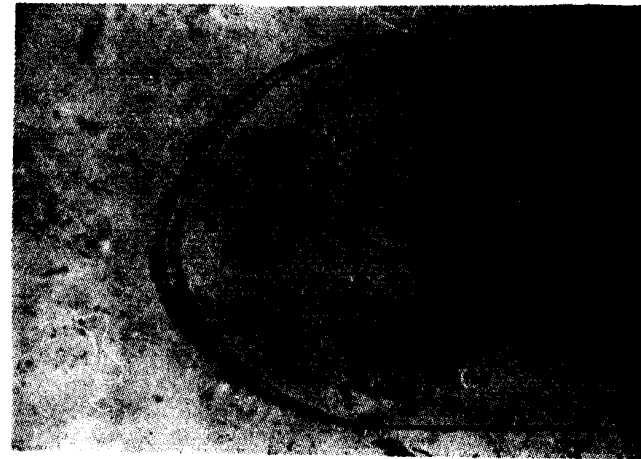


Рис. 63. Граница в виде полупетли



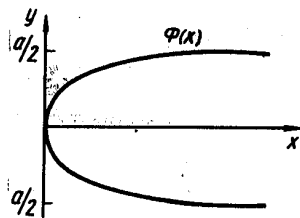


Рис. 64. Расчетная форма движущейся границы в методике зернограничной полупетли

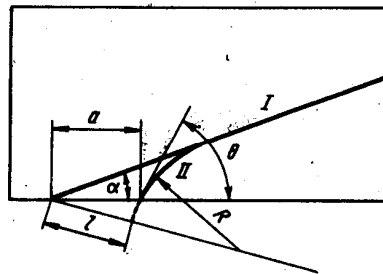


Рис. 65. Схема образца для исследования процесса миграции методом "уголка": I — первоначальное положение границы; II — конечное положение

сиде<sup>а</sup> означает, что значения  $\Delta F$  меняются по определенному закону в процессе движения границы. Сам закон может быть и не известен, однако предполагается, что мы знаем значение движущей силы в каждый момент времени. Движущая сила миграции границы

$$\Delta F = \sigma K + \frac{2\Delta\sigma^S}{\lambda}, \quad (259)$$

где  $K$  — кривизна границы;  $\Delta\sigma^S$  — разность поверхностных энергий по обе стороны границы;  $\lambda$  — толщина образца.

Для определения кривизны границы  $K$  необходимо или решить задачу о форме движущейся границы или найти приемлемую аппроксимацию.

Например, искривленный участок границы можно аппроксимировать гиперболой. В этом случае уравнение движения границы может быть записано в виде [150]:

$$ada/dt = A\sigma f(\alpha), \quad (260)$$

где  $A\sigma$  — подвижность и поверхностное натяжение границы, которые в принципе могут зависеть от ориентации границы в бикристалле;  $f(\alpha)$  — масштабный множитель.

Подобная аппроксимация удобна, когда угол подхода границы к краю образца  $\theta$  равен  $\pi/2$ . Однако это не всегда так. И тогда приближение "гиперболы" становится неудобным. В этом случае приходится прибегать к другим приближениям — представлять искривленный участок границы параболой или окружностью. Все приближения дают близкие результаты. На рис. 66 приведена зависимость масштабного фактора от угла  $\alpha$  для "гиперболической" границы и границы — "дуги ок-

ружности". Весьма наглядно проявляется основное достоинство метода "уголка" — резкое увеличение масштабного фактора с уменьшением угла  $\alpha$  и возможность на основе этого регулировать размер движущей силы миграции.

В работе [142] при исследовании миграций методом уголка наблюдали движение фасетчатой границы, что свидетельствует о сильной

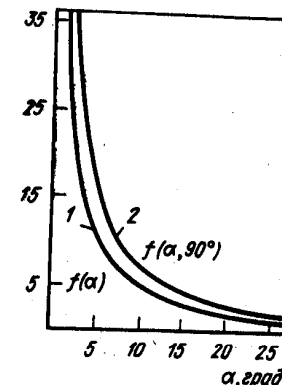


Рис. 66. Зависимость масштабного фактора  $f$  от угла  $\alpha$  для границы гиперболической формы (1) и границы в виде дуги окружности (2) [150]

ориентационной зависимости поверхностного натяжения. Однако и в этом случае общая форма уравнения, определяющего движущую силу и скорость границы, остаются неизменными. Значения  $\theta$  определяются уравнением

$$\theta = \arccos(\Delta\sigma_T^S/\sigma), \quad (261)$$

связывающим разность поверхностных натяжений на торце образца по обе стороны границы ( $\Delta\sigma_T^S$ ) с поверхностным натяжением самой границы. Для материалов с высокосимметричными кристаллическими решетками значение  $\Delta\sigma_T^S$  мало, в некоторых случаях (например, при исследовании миграции границы наклона типа  $\langle 100 \rangle$ )  $\Delta\sigma_T^S$  равно нулю. В этом случае использование гиперболического приближения имеет смысл. Но при исследовании миграции границ зерен в цинке  $\theta$  существенно меньше  $90^\circ$ . Постоянство  $\theta$ , хорошо видимое из рис. 67, позволяет построить экспериментальный метод определения  $\Delta\sigma_T^S$  или  $\sigma$  по известному значению одной из них. Достоинство предлагаемого метода заключается в том, что разность поверхностных натяжений  $\Delta\sigma_T^S$  относится к вполне определенным кристаллическим поверхностям образца.

Основная трудность задачи о движении границы в методе уголка состоит, как видно, в определении граничных условий, корректно описывающих процесс. В работе [151] предложен метод решения этой



Рис. 67. Следы движущейся границы в бикристалле цинка

задачи, основывающийся на представлении о промежуточном равновесии. В соответствии с этим представлением потенциальная термодинамическая функция системы в каждый момент времени минимальна, несмотря на протекающие в системе необратимые процессы. Естественно, что речь идет не об абсолютном минимуме термодинамического потенциала, а о промежуточном, характеризующем наиболее устойчивое (но не метастабильное) состояние в каждый момент времени. Изложенный метод может быть также сформулирован как процесс определения условного экстремума (минимума) функционала, определяющего термодинамический потенциал системы, уравнениями связи для которого являются уравнения движения. Рассмотренное представление, вероятно, совпадает с принципом, согласно которому система, на которую действуют заданные термодинамические силы, стремится к равновесию кратчайшим путем, с максимальной скоростью снижения свободной энергии. Результаты расчетов на ЭВМ приведены на рис. 68 и хорошо согласуются с экспериментом [151]. Расчетная форма границы хорошо аппроксимируется дугой окружности.

При знакомстве с различными методическими схемами естественно возникает вопрос: можно ли в эксперименте с искривленной границей исследовать структурные особенности ее подвижности? В работе [152] решена задача о стационарном движении границ зерен под действием собственного поверхностного натяжения.

Для U-образной полупетли скорость стационарного движения

$$v = \frac{\alpha \pi / 2}{a/a} \int_{\alpha - \pi / 2}^{\alpha \pi / 2} A d\varphi, \quad (262)$$

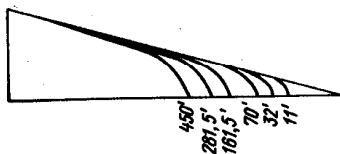


Рис. 68. Последовательные положения движущейся границы зерен бикристалла (расчет)

где  $a$  — ширина полупетли;  $\alpha$  — угол между некоторым фиксированным направлением в кристалле и направлением стационарного движения — прямыми участками полупетли.

В общем случае скорость стационарного движения полупетли зависит от ее ориентации в кристалле; для линейной связи между скоростью и движущей силой эта зависимость определяется разностью подвижностей прямолинейных — неподвижных! — участков границы.

Если решетка кристалла симметрична по отношению к инверсии, то скорость от ориентации полупетли зависеть не будет. В этом случае эксперименты по миграции полупетли дают возможность определить только усредненную по всем присутствующим в полупетле направлениям приведенную подвижность. Но, эта усредненная подвижность принципиально отличается от так называемой средней подвижности границ зерен, получаемой в результате изучения кинетики роста зерен в поликристалле. И дело не только в том, что в поликристалле усреднение происходит по разным границам, различающимся не только ориентацией, но и разориентацией. Усреднение в поликристалле — это статистическое усреднение, оно имеет смысл только при принятии некоторой статистической гипотезы о распределении границ зерен по их характеристикам (например, предположения об отсутствии в образце текстуры или о равномерном распределении границ зерен по разориентационным параметрам и т.д.). Как правило, эти гипотезы в эксперименте не выполняются, почему и данные, полученные на поликристаллах, характеризуются относительно плохой повторяемостью. Усреднение же по формуле (262) — это усреднение физическое, от опыта к опыту одно и то же.

Усредненная по ориентации в бикристалле подвижность границы оказывается существенно зависящей от разориентации между зернами бикристалла, от чистоты материала и других характеристик системы. Поэтому данные, полученные в методиках с капиллярной движущей силой на криволинейных границах, несмотря на свой усредненный характер, несут важную информацию о кинетических свойствах границ зерен и позволяют выявить индивидуальные отличия между разными границами. В кристаллах же, решетка которых обладает инверсионной симметрией, скорость полупетли может зависеть от ее ориентации относительно кристаллографических направлений [152].

Проведенный анализ определенным образом изменил наши представления о корректности экспериментальных методик исследования подвижности одиночных границ зерен.

Можно указать три основных способа получения экспериментальных результатов по подвижности границ, не искаженных возмущающим влиянием внешней поверхности. Первый путь — использование экспериментальных методик, позволяющих создать большие значения критерия  $\rho$ . Второй путь — исследование миграции в таких временных и температурных интервалах, в которых даже при малых значениях  $\rho$

граница успевает пройти достаточный для экспериментального измерения подвижности путь, а канавка не тормозит границу. Третий путь — непрерывная фиксация положения движущейся границы с последующим анализом, позволяющим выделить характеристики собственно границы даже при сильном влиянии поверхности.

Первый и второй способы получения опытных данных, неискаженных поверхностью, рассмотрены выше. Какими же возможностями наблюдения и контроля за движущейся границей располагает эксперимент по изучению миграции?

#### 4. МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

Определение скорости миграции индивидуальной границы зерен реально осуществляется путем изучения движения макроскопического отрезка границы. Нормальная скорость движения определяется по временной зависимости смещения этого отрезка по нормали к его поверхности.

Для определения указанной зависимости в настоящее время используют несколько основных способов.

*Способ дискретного наблюдения за смещением межзеренной границы с охлаждением от температуры отжига до комнатной.* Этот способ традиционен. Определить положение границы зерен после охлаждения до комнатной температуры не составляет труда. Это можно сделать по канавкам термического травления, образовавшимся при отжиге образца, "вакансионным" канавкам, образовавшимся при его охлаждении, или химическим травлением. Основное достоинство — простота, основной недостаток — неизбежность усреднения по большому промежутку времени между наблюдениями.

Один из способов состоит в том, что образец в высокотемпературной ячейке в поле зрения микроскопа периодически "подстуживается" на 20–30 °С в течение короткого времени — 20–30 с. Такая операция приводит к тому, что избыточные тепловые вакансии, выходящие по границе зерен на внешнюю поверхность, образуют в месте ее пересечения с межзеренной границей заметную канавку. Поскольку весь методический процесс исследования миграции протекает "под микроскопом", он существенно более "наблюдаем". Этим в значительной степени устраняется основной недостаток методики.

*Способы непрерывного наблюдения* — самые надежные и физически корректные. В настоящее время известно несколько принципов, которые могут лечь в основу непрерывного наблюдения за положением границы.

*Микрокиносъемка в поляризованном свете.* Метод весьма удобен, надежен, так как дает не только положение движущейся границы, но и ее форму в каждый момент времени.

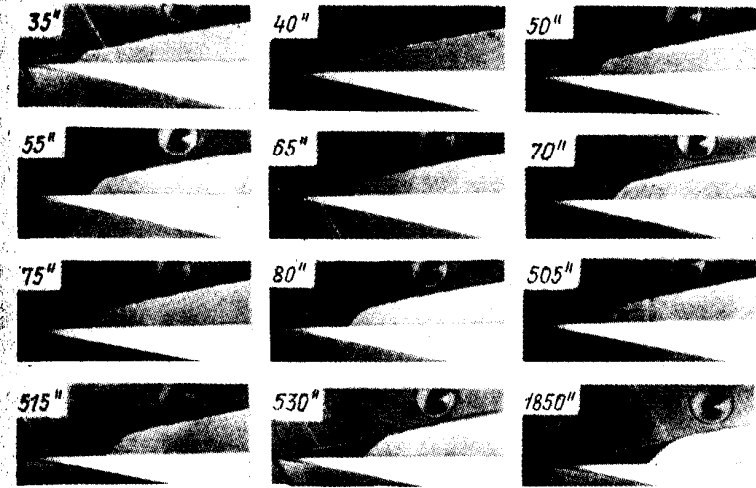


Рис. 69. Кинограмма миграции границы зерен в бикристалле цинка

На рис. 69 приведена кинограмма процесса миграции индивидуальной границы наклона (1010) в бикристалле цинка. Обработка данных киносъемки позволяет получить все параметры, необходимые для определения подвижности границы зерен — временную зависимость нормального смещения границы и радиус кривизны границы.

К сожалению, методика наблюдения в поляризованном свете применима лишь для ограниченного круга оптически анизотропных материалов.

*Применение эмиссионной электронной микроскопии.* Теоретически этот метод может служить основой непрерывного слежения за движением границы зерен. Но методические особенности ограничивают перечень материалов, пригодных для исследования этим методом, метал-

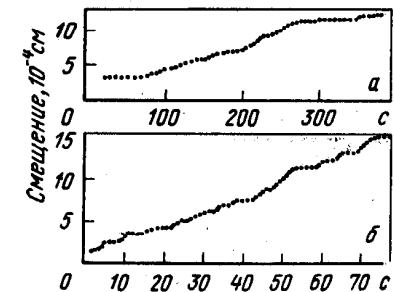


Рис. 70. Зависимость смещения одной и той же мигрирующей границы зерен в деформированном на 36% монокристалле Cu от времени выдержки при 253 °С (а) и 269 °С. Сканирующая электронная микроскопия, данные П.Ф.Шмидта по (Ф.Хеснер, С.Хофманн)

лами с достаточно высокой температурой плавления (Fe, Ti, Cr). Этого недостатка лишена сканирующая электронная микроскопия. Главное ее достоинство — возможность изучения миграции большеугловых одиночных границ зерен на "промежуточном" уровне — между оптической и электронной просвечивающей микроскопией. Использование этого метода показало, в частности, что движение границы зерен в деформированных кристаллах при низких температурах происходит скачкообразно. (рис. 70). Такая неоднородность движения не связана с возмущающим влиянием внешней поверхности — при температуре эксперимента диффузионный перенос атомов практически отсутствовал (~250 °С, медь). Вероятнее всего, наблюдаемые скачки — результат взаимодействия движущейся границы с дефектами кристалла, в основном дислокациями. Установление "тонкой структуры" временных зависимостей смещений границы — естественный результат эксперимента с более высоким, чем метод оптической микроскопии, разрешением. В то же время отсюда, конечно, не следует, что описание ориентационной зависимости миграции при помощи макроскопических параметров является весьма приближенным и неполным. Все зависит от того, на каком уровне рассматривать это описание. На макроскопическом уровне оно является столь же полным, как, скажем, описание фазовых переходов с помощью уравнений Клаузиуса—Клапейрона или Эренфеста. Заметим, что с точностью до разрешения оптических макроскопических методов (~10<sup>-4</sup> см) зависимости на рис. 80 — линейные.

**Использование рентгеновской топографии.** Граница при рентгеновской топографической съемке по методам Берг—Баррета, Ланга будет представлять собой на фотопластинке край топографического изображения одного из зерен. Съемка топограммы требует сканирования и весьма длительных выдержек — порядка одного часа на миллиметр ширины образца. Граница на стыке будет выглядеть размытой, и точность определения ее положения невелика. Для границ, движущихся

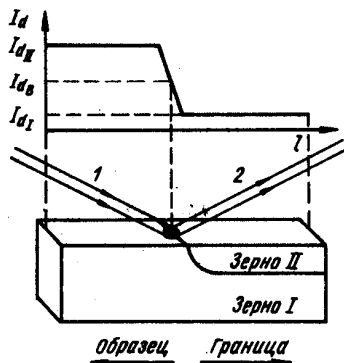


Рис. 71. Схема изменения интенсивности рентгеновского пучка при перемещении облучаемого участка вдоль образца. Зерно II находится в брэгговском положении. 1 и 2 — падающий и дифрагированный рентгеновский пучки

со скоростями более 10<sup>-5</sup> см/с, метод вообще неприменим. В настоящее время известна лишь одна работа, в которой этот метод был использован на практике (Грэхем, Кан, 1956 г.).

**Рентгеновский метод непрерывного слежения за движущейся границей** [55]. Если узкий рентгеновский луч направить на зерно I, не находящееся по отношению к лучу в брэгговском положении, то интенсивность дифрагированного луча (I<sub>д</sub>) будет иметь некоторое (достаточно низкое) значение I<sub>д1</sub> (рис. 71, а). Если теперь передвинуть образец или сместить рентгеновский луч так, чтобы под пучок попало зерно II, находящееся в брэгговском положении, интенсивность отраженного луча вырастет до максимального значения I<sub>д11</sub>. Установим образец с исследуемой границей зерен так, чтобы рентгеновский пучок падал непосредственно на границу. В этом случае интенсивность дифрагированного рентгеновского пучка I<sub>дг</sub> будет промежуточной между I<sub>д1</sub> и I<sub>д11</sub>. Если смещение границы в образце при ее миграции непрерывно компенсировать смещением образца так, чтобы I<sub>дг</sub> была постоянной, то скорость движения границы в каждый момент времени равна скорости образца относительно рентгеновского луча в тот же момент времени. Созданная на основе этого принципа установка [55] позволяет вести непрерывное автоматическое слежение за движущейся границей и регистрировать смещение ее (рис. 72). Чувствительность определения смещения границы составляет 3–5 мкм, точность определения смещения 10 мкм, точность определения скорости движения границы ~2%. Движение "чистых" границ наклона не может быть обнаружено с помощью данного способа, однако на достаточно совершенных кристаллах установка начинает "различать" зерна бикристалла, если угол между нормальными к облучаемой поверхности кристаллографическими осями превышает ~10'.

Наблюдения за движением границ зерен ведут в высокотемпературных камерах-приставках к измерительному прибору — микроскопу, рентгеновской установке и т.д. Несколько слов о них. Несмотря

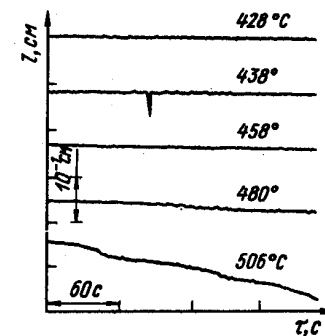


Рис. 72. Зависимость смещения границы от времени, полученная на установке непрерывного автоматического слежения за положением движущейся границы зерен

ря на миниатюрность размеров — камеры должны помещаться на предметном столике микроскопа — они удовлетворяют целому ряду жестких и порой противоречивых требований: однородное температурное поле по длине образца в широком интервале температур; контроль, регулирование и изменение температуры в заданном режиме; инертная атмосфера или достаточно высокий вакуум; низкая тепловая инерционность нагревателя; малое расстояние между образцом и объективом микроскопа или микрокиноустановки; низкая температура на внешней поверхности камеры и объективе микроскопа.

Характеристики современных камер для изучения миграции границ достаточно высоки: точность поддержания температуры  $> \pm 0,5^\circ\text{C}$ ; максимальная разность температур между крайними точками образца — менее  $0,5^\circ\text{C}$  (при длине образца 1,5 см и толщине 0,2 см). Расстояние от образца до объектива — менее 2,0 см; температура внешней поверхности камеры (в том числе и кварцевого окна) при температуре нагревателя  $600^\circ\text{C}$  не превышает  $40^\circ\text{C}$ . Особенности методической схемы изучения миграции одиночной границы, способа наблюдения и фиксации положения движущейся границы, конструктивные характеристики установки выражаются в точности измерения подвижности и ее параметров (приводятся типичные значения для экспериментов на бикристаллах): погрешность в измерении температуры  $\sim 0,1\div 0,2\%$ ; погрешность измерения смещения границы и скорости ее движения — для методик непрерывной фиксации — менее 1%; энергии активации — менее 5%.

И хотя "работа с бикристаллами" требует от экспериментатора значительных усилий как при выращивании образцов с границей заданной разориентации, так и при приготовлении бикристаллов сложной геометрии" [150], но резко возросшие трудоемкость и длительность эксперимента полностью окупаются информационной ценностью полученных результатов. При этом получение бикристаллов в значительной мере остается искусством, и как таковое характеризуется прежде всего неоднозначностью решений и определяется не только физико-химическими свойствами исследуемой системы, но и особенностями экспериментатора. Рекордные показатели — бикристаллы с отклонением кристаллографических параметров от заданных на уровне нескольких минут. Однако обычная, характерная точность бикристаллов, используемых для изучения миграции границы зерен, составляет от  $\pm 0,5$  до  $1^\circ$  по всем параметрам (угол разориентировки зерен, отклонение плоскости образца от заданной, ориентация границы в бикристалле) [4, 55].

## 5. ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОДВИЖНОСТИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН. ЭФФЕКТ СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ

Зависимость подвижности границ зерен от ориентационных параметров — угла разориентировки зерен, ориентации границы в бикристалле, типа границы (наклона и кручения) — определяет зеренную и кристаллографическую структуру рекристаллизованного материала. Именно из рекристаллизационных экспериментов и получены первые сведения об ориентационных соотношениях, отвечающих максимальной скорости роста зерен в поликристалле. Избирательный, селективный рост зерен с определенной разориентацией, т.е. движение определенных межзеренных границ, проявляется при рекристаллизации столь бурно, что не оставляет сомнений в своем существовании как явления. Он прекрасно подтверждает основной макроскопический результат теории структуры большеугловых границ зерен — вывод о различии, иногда весьма существенном, их строения и, вероятно, свойств. В случае вторичной рекристаллизации такое свойство — это приведенная подвижность — произведение поверхностного натяжения на подвижность границы. Эксперименты, в которых изучалась миграция большеугловых границ зерен в деформированный монокристалл, показали, в частности, что границы наклона обладают значительно большей подвижностью, чем границы кручения [141]. На основе этих экспериментов построена первая ориентационная кривая миграционных характеристик границ зерен — зависимость скорости движения межзеренной границы в алюминии от угла разориентировки зерен вокруг оси  $\langle 111 \rangle$  (рис. 73). В дальнейшем исследования таких зависимостей проводили в основном на бикристаллических образцах, что не только позволяет снять всю ориентационную кривую, но и определить влияние на нее различных факторов — температуры, давления, природы и концентрации примесей и др.

В большинстве работ характеристики миграции рассматривали лишь для границ нескольких (трех—четырех) разориентировок вокруг отдельных осей разворота, что дает сравнительные характерис-

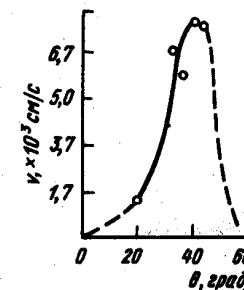


Рис. 73. Ориентационная зависимость зернограницной скорости миграции  $v$  в алюминии. Зерна разориентированы вокруг общей оси  $\langle 111 \rangle$  на угол  $\theta$ . Стрелкой обозначена разориентация границы двойника (B.Liebman, K.Lücke, G.Masing)

тики подвижности этих границ [Ратт и Ху, 145, 153, 154] (рис. 74). В работе [145] авторы полагали, что изучали миграцию границ частого наклона (как оно и было для плоской, еще немигрировавшей границы), тогда как наблюдалась миграция границы с компонентой кручения.

Достаточно полные (по угловым параметрам) ориентационные зависимости скорости (подвижности) миграции и ее параметров — энергии активации, предэкспоненциального фактора — получены для двух металлов с г.ц.к. решеткой. (свинца и алюминия), а также цинка — металла с гексагональной структурой [47, 155–158].

В работе Раттера и Оста определены характеристики подвижности границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в зонноочищенном свинце от угла разориентировки зерен бикристалла (рис. 75). Это единственное исследование, в котором изучали движение плоской границы. Схема исследования миграции (см. № 1 в табл. 8) движущая сила — разность плотностей субграниц в зернах бикристалла. Для всех исследованных образцов наблюдалась линейная зависимость скорости границы от температуры в координатах  $\lg v - T^{-1}$ , свидетельствующая об активационном характере процесса. Далее, на ориентационных кривых скорости миграции при достаточно низких температурах ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) проявляются четкие максимумы, положение которых приблизительно совпадает с координатами специальных границ в решетке совпадающих узлов для границ наклона  $\langle 100 \rangle$  ( $23, 28$  и  $37^\circ$ ). Ориентационные кривые энергии активации миграции также имеют немонотонный характер, с той лишь

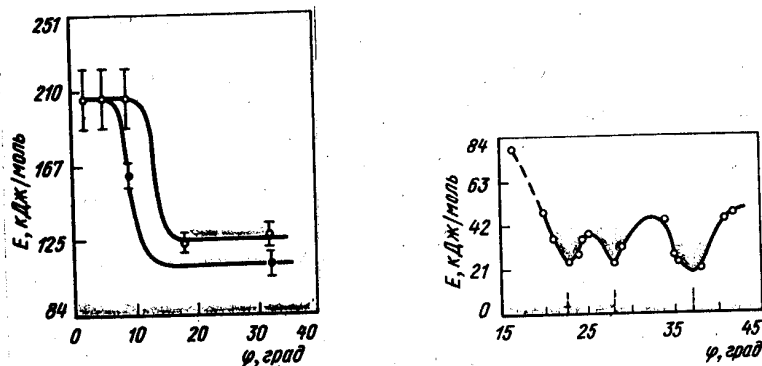


Рис. 74. Ориентационная зависимость энергии активации миграции  $E$  границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в меди [153]

Рис. 75. Ориентационная зависимость энергий активации перемещения  $E$  границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в зонноочищенном свинце J.W.Rutter, K.T.Aust

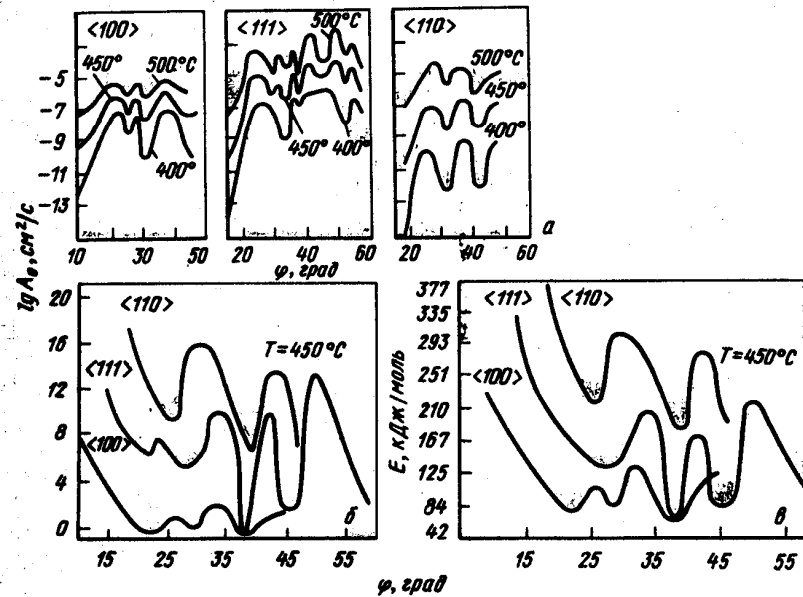


Рис. 76. Ориентационные зависимости подвижности (а) и ее характеристик — энергия активации (б), предэкспоненциального множителя (в) границ наклона  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  в алюминии

разницей, что специальным границам отвечают минимумы энергии активации.

На рис. 76 приведены ориентационные зависимости подвижности и ее характеристик для границ наклона  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  в алюминии с суммарным содержанием примесей  $(2\div 5) \cdot 10^{-4} \%$  (ат.) [147, 155, 157]. Методика исследования — с постоянной движущей силой, схема зернограницной полупетли (см. № 7 в табл. 8). Для всех исследованных границ наклона зависимость  $E(\varphi)$  с ростом угла разориентировки резко падала, а затем осциллировала вокруг некоторого среднего значения. Специальным границам на кривых подвижности и предэкспоненциального множителя отвечают максимумы, на ориентационной зависимости энергии активации — минимумы. Положение экстремумов на кривых совпадает с координатами специальных границ достаточно хорошо: так, для границ  $\langle 100 \rangle$  экстремумы наблюдаются при  $23^\circ \pm 1^\circ$ ;  $28^\circ \pm 1^\circ$ ;  $38^\circ \pm 1^\circ$ ; для границ наклона  $\langle 111 \rangle$ : при  $28^\circ \pm 1^\circ$ ;  $38^\circ \pm 1^\circ$ ;  $46^\circ \pm 1^\circ$  и, наконец, для границ наклона  $\langle 110 \rangle$  при  $27^\circ \pm 1^\circ$ ;  $39^\circ \pm 1^\circ$ .

На рис. 77 и 78 — ориентационные зависимости энергии активации миграции границ наклона  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  и  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  в цинке чистотой соответ-

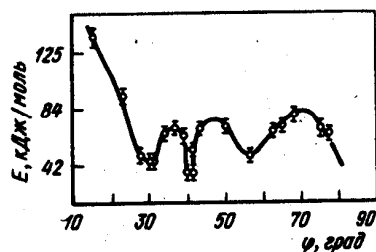


Рис. 77. Ориентационная зависимость энергии активации  $E$  миграции границ наклона  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  в цинке

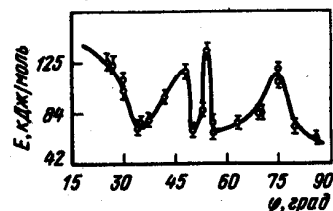


Рис. 78. Ориентационная зависимость энергии активации  $E$  миграции границ наклона  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  в цинке

венно  $5 \cdot 10^{-4} \%$  (ат.) и  $5 \cdot 10^{-3} \%$  (ат.). Методика исследования миграции — с переменной движущей силой, "уголок" (см. № 4 в табл. 8) [4, 157]. Как видим, качественный ход кривых такой же, как и для г.ц.к. металлов. Так же, как и для них, естественно связать минимумы зависимости  $E(\varphi)$  со структурными особенностями границ. Ситуация здесь осложняется, поскольку для г.п.у. металлов точные РСУ существуют лишь для поворота вокруг оси  $\langle 0001 \rangle$  и для гипотетических структур с рациональным отношением  $c/a$ . В общем же случае можно говорить о сверхрешетках, близких к совпадению, не о геометрическом совпадении, а о физическом — совпадении до некоторой доли атомного диаметра. На рис. 79 приведены расчетные ориентационные зависимости объемной доли совпадающих узлов  $\Sigma^{-1}$  от угла поворота зерен вокруг осей  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  и  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  в цинке [4], полученные в при-

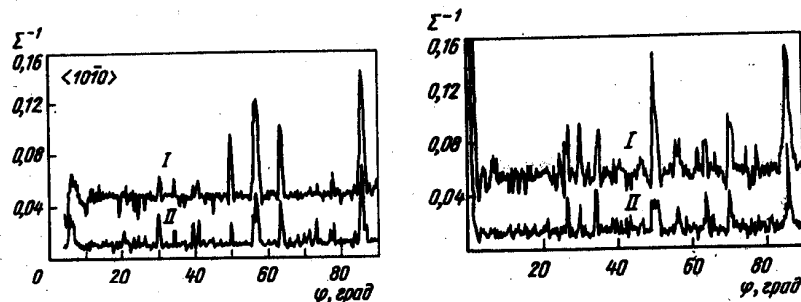


Рис. 79. Ориентационные зависимости объемной доли совпадающих узлов  $\Sigma^{-1}$  для разориентации вокруг осей  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  и  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  в цинке: I —  $c/a = 0,15$ ; II —  $c/a = 0,07$

ближении решеток совпадения (в этом приближении совпадающими считаются узлы, отстоящие один от другого на расстояние, меньше некоторого  $e: e = 0,05b; 0,10b$  и т.д.,  $b$  — параметр решетки. Высота максимумов зависимости  $\Sigma^{-1}(\varphi)$  должна зависеть от степени несовпадения  $e$ , а положение максимумов — практически не зависит ни от  $e$ , ни от размеров расчетной ячейки).

Сравнение результатов эксперимента по миграции границ наклона в цинке с расчетными ориентационными зависимостями  $\Sigma$  показывает, что и для г.п.у. металла наблюдается четкая корреляция положения экстремумов на кривых  $A(\varphi)$ ,  $E(\varphi)$ ,  $A_0(\varphi)$  с координатами специальных границ.

Все рассмотренные ориентационные зависимости подвижности большеугловых границ наклона носят немонотонный характер. Соответствующие экстремумы на кривых подвижности и ее параметров отвечают специальными границам в решетке совпадающих узлов. Размер осцилляций параметров миграции достаточно велик: для подвижности — 2–3 порядка, для энергии активации — 63–210 кДж/моль (для границ наклона  $\langle 111 \rangle$  в алюминии).

Вопросы, на которые хотелось бы получить ответ. Почему специальные границы обладают максимальной подвижностью? Какова связь параметров подвижности с характеристиками процессов переноса в кристалле, конкретно, с характеристиками объемной и пограничной диффузии? Есть ли корреляция между структурными характеристиками границ (в частности, объемной долей совпадающих узлов) и миграционными свойствами специальных границ? Почему границам с минимальной энергией активации отвечает максимальная подвижность?

Хотя некоторые из поставленных вопросов носят достаточно общий характер, постановка их стала возможной после появления рассмотренных выше экспериментальных работ и получения соответствующих зависимостей.

Для того чтобы теория миграции могла ответить на первый вопрос, в ней с самого начала должна быть заложена количественная модель структуры границ. Такая схема была реализована Ли, использовавшим для построения свою модель большеугловой границы зерен, в которой граница представляет бесконечный ряд параллельных дислокаций. С увеличением угла разориентировки зерен увеличивается "пористость" границы. "Пористость" границы — поверхностное сгущение объема — изменение объема системы при введении в нее единицы площади границы. С увеличением пористости в границе растет число атомов, обладающих наибольшей подвижностью. Когда ядра дислокаций соприкоснутся (это должно произойти по модели Ли вблизи  $37^\circ$  разориентации зерен), граница будет обладать наивысшими кинетическими свойствами: диффузионной проводимостью и подвижностью. Несомненное достоинство теории Ли — явный вид ориентационной зависимости скорости миграции границ наклона:

$$v = v_c \frac{2}{\pi} \arcsin \left( \frac{2\pi r_0}{b} \sin \frac{\varphi}{2} \right), \quad (263)$$

где  $v$  — скорость миграции границы наклона с углом разориентировки  $\varphi$ ;  $v_c$  — скорость миграции границы наклона с углом разориентировки  $37^\circ$ ;  $b$  — вектор Бюргерса;  $r_0$  — радиус ядра единичной дислокации.

Вид зависимости  $v(\varphi)$ , согласно уравнению (263), — кривая, плавно повышающаяся с ростом угла разориентировки  $\varphi$  и выходящая на горизонталь при  $(2\pi r_0/b) \sin \varphi/2 = 1$ . Таким образом, описать немонотонный вид ориентационной зависимости уравнение (263) не может.

Единственным известным нам самопроизвольным процессом, определяющим единичные переходы атомов в твердом теле, является диффузия. Это дает формальное право представить выражение (236), полученное для скорости миграции границы на основе теории переходного состояния, в виде:

$$v = \frac{D_0}{b} \frac{\Delta F}{kT} \exp \left( -\frac{E_D}{kT} \right), \quad (264)$$

где  $E_D$  — энергия активации диффузии;  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель в выражении для коэффициента диффузии.

Вопрос заключается в том, какой диффузией определяется процесс миграции большеугловых границ зерен. По мнению Люкке и Детерта — это объемная диффузия, Мэчлин полагает, что разумнее считать контролирующим процессом диффузию по границам зерен, той же точки зрения придерживаются Тарнболл, Бек, Ху и ряд других исследователей. Если согласиться с тем, что движение границ зерен контролируется пограничной диффузией, то мы можем попытаться (хотя бы качественно) объяснить ход зависимости  $v(\varphi)$ , воспользовавшись данными по диффузии цинка по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  в алюминии [99, 100]. Но (см. главу III настоящей книги) коэффициенты диффузии по специальным границам минимальны, а энергия активации — максимально высока. Картина получается диаметрально противоположной тому, что мы наблюдаем в эксперименте по миграции. Можно возразить: при пограничной диффузии измеряется подвижность атомов вдоль границы, тогда как миграция способствуют скачки поперек нее; далее, миграция границы осуществляется самодиффузией, а в экспериментах [99, 100] измерялась диффузия атомов примеси. Оба замечания справедливы. Весьма возможно, что ориентационная зависимость диффузии атомов поперек границы имеет принципиально другой вид, чем эта же зависимость для диффузии атомов вдоль границы. К сожалению, методов измерения "поперечной" пограничной диффузии в настоящее время нет. Далее, хотя данные по ориентационным зависимостям при самодиффузии по границам отсутствуют, одна-

ко нет оснований ожидать, что их вид будет качественно отличаться от уже известных закономерностей.

Интересно проследить, наблюдается ли соответствие между степенью упорядоченности границы — долей совпадающих узлов  $\Sigma^{-1}$  и параметром подвижности (например, энергией активации). Если для границ наклона  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  в алюминии в исследованном интервале углов разориентировки подобное соответствие наблюдается — глубина минимумов на кривой  $E(\varphi)$  качественно согласуется с  $\Sigma^{-1}$  для каждого из них, то для границ  $\langle 111 \rangle$  полного соответствия нет. Аналогичная картина наблюдается для границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в свинце и для ориентационных зависимостей границ наклона в цинке. Этот факт не является неожиданным. Величина  $\Sigma^{-1}$  — объемная доля совпадающих узлов — не может полностью характеризовать свойства и структуру границы.

И, наконец, почему границам с минимальной энергией активации отвечает максимальная подвижность? Для всех изученных систем границ наклона наблюдается так называемый компенсационный эффект — линейная зависимость энергии активации от логарифма предэкспоненциального множителя (рис. 54, 80, 81). Тангенс угла наклона прямых не является константой, характерной для данного вещества, а зависит от оси разворота зерен. Температура компенсации близка к температуре плавления соответствующего металла, обычно превышая ее на несколько десятков градусов. Таким образом, исследованный в эксперименте интервал температур лежит ниже температуры компенсации. Как было показано в гл. III (см. рис. 67), в этом случае максимальный кинетический коэффициент отвечает минимальной энергии активации.

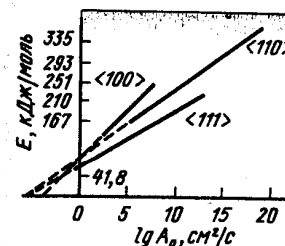


Рис. 80. Зависимость энергии активации миграции  $E$  от предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности для границ наклона  $\langle 100 \rangle$ ;  $\langle 110 \rangle$ ;  $\langle 111 \rangle$  в алюминии

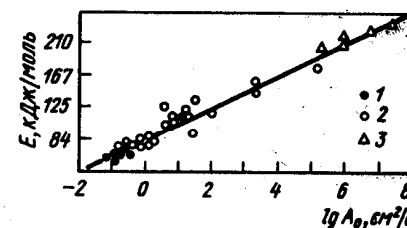


Рис. 81. Зависимость энергии активации миграции  $E$  от предэкспоненциального множителя для границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в алюминии различной чистоты, % (ат.): 1 — 99,99995 Al; 2 — 99,9992 Al; 3 — 99,98 %Al



Существенно, что растворимые примеси не изменяют положения прямых  $E(\lg A_0)$ . На рис. 81 приведена прямая  $W(\lg A_T)$  для границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в образцах алюминия с концентрацией растворимых примесей в интервале  $5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2} \%$  (ат.). Как видим, точки, относящиеся к образцам с различным содержанием примеси, укладываются на одну прямую [155].

### 6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН С ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ. ТЕОРИЯ ПРИМЕСНОГО ТОРМОЖЕНИЯ

Даже в самом чистом материале примесный состав границы существенно отличается от объемного. Известно также, что миграция границ необыкновенно резко отзывается на изменение концентрации и природы примесей в объеме кристалла. По-видимому, подвижность границы одно из наиболее чувствительных к примесям свойств границ зерен.

Все количественные теории взаимодействия движущейся границы зерен с примесью исходят из того, что граница увлекает за собой облако сегрегированной примеси, диффундирующей через кристалл. Впервые такую мысль высказали в 1957 г. Люкке и Детерт. В построенной ими теории подвижность границы лимитируется диффузионной подвижностью примеси, а сила примесного торможения границы  $\Delta F_T$ , действующая на единицу площади границы, определяется из уравнения Эйнштейна, поскольку сидящие на границе атомы движутся с той же скоростью, что и сама граница:

$$\Delta F_T = v \frac{kT}{D(\infty)} \Gamma, \quad (265)$$

где  $D(\infty)$  — коэффициент диффузии примеси в объеме образца вдали от границы;  $\Gamma$  — число атомов примеси, адсорбированных границей.

Таким образом, граница движется под действием эффективной движущей силы  $\Delta F - \Delta F_T$  и скорость ее миграции

$$v = A_F (\Delta F - \Delta F_T), \quad (266)$$

где  $A_F$  — подвижность чистой границы.

Из формул (265) и (266) получим:

$$v = \Delta F / (1/A_F + \frac{kT}{D(\infty)} \Gamma). \quad (267)$$

При низкой концентрации растворенной примеси изотерма адсорбции может быть аппроксимирована изотермой Генри, и

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [C(x) - C_0] dx = 2\delta \exp(U_0/kT) \quad (268)$$

$C(x)$  — концентрация примеси на расстоянии  $x$  от границы;  $C_0$  — концентрация примеси в объеме;  $\delta$  — ширина границы;  $U_0$  — энергия взаимодействия атома примеси с границей.

При  $A_F \gg D(\infty)/kT$  приходим к основному уравнению теории Люкке—Детерта:

$$v = \Delta F A_L = \Delta F \frac{D_0 e^{-\frac{U_0 + E_D}{kT}}}{2\delta c_0 kT}, \quad (269)$$

где  $A_L$  — подвижность "грязной" границы — границы с атомами примеси;  $D_0$  и  $E_D$  — предэкспоненциальный фактор и энергия активации диффузии примеси.

Таким образом, рост концентрации примеси вызывает уменьшение скорости миграции границы, а энергия активации миграции равна сумме энергии активации диффузии примеси и энергии взаимодействия примеси с границей.

Взаимодействие атома примеси с границей в модели Люкке—Детерта можно представить так, будто каждый адсорбированный атом прикреплен к границе пружинкой. Чем быстрее движется граница, тем с большей силой примесь тормозит границу. Однако существует предельная сила натяжения пружинки и, соответственно, предельная скорость движения границы. При превышении этой скорости пружинка рвется — примесь отрывается от границы. Предельная скорость по Люкке—Детерту

$$v^* = \frac{D_0 e^{-E_D/kT}}{kT} \frac{U_0}{\delta}, \quad (270)$$

где  $U_0/\delta$  — максимальная сила взаимодействия атомов примеси с границей.

Предсказание возможности отрыва движущейся границы зерен от адсорбированной примеси — одно из наиболее важных достижений теории.

Попытки проверить выводы Люкке—Детерта предпринимались в основном измерением скорости роста зерен в поликристаллах различной чистоты, в том числе и легированных. Основной вывод — падение скорости движения границы с ростом концентрации примесей — подтверждается на опыте. Однако в ряде других важных моментов согласия эксперимента и теории нет. Из (269) следует, что чем медленнее диффундируют атомы примеси, тем больше тормозящий эффект. Эксперимент не подтверждает это (Холмс и соавторы). Не наблюдается количественного согласия в коэффициентах диффузии, рассчитанных по теории Люкке—Детерта и непосредственно измеренных.

Привлекательность модели Люкке—Детерта — физическая ясность

и малое число параметров. Однако ряд допущений теории вызывает возражения.

1. Принимается, что все атомы примеси взаимодействуют с границей с одинаковой силой. Такое предположение означает, что вся адсорбированная примесь находится на одном и том же расстоянии от середины границы. Это должно приводить к бесконечно большому градиенту концентрации. В действительности же, несомненно, должно существовать определенное размытие вблизи движущейся границы.

2. Рассматривая модель узкой границы, нельзя считать, что примесные атомы, увлекаемые границей, диффундируют через неискаженную матрицу. Диффузия происходит в непосредственной близости от границы, где порядок расположения атомов искажен, и диффузия облегчена.

3. При  $U_0 < 0$  теория Люкке—Детерта не предсказывает влияния примеси на миграцию границы. Однако очевидно, что движение через кристалл области пониженной концентрации примеси связано с диффузией последней и должно тормозить границу зерен.

Основное достоинство теории Люкке—Детерта, несмотря на указанные недостатки, — конструктивность, она впервые позволила количественно описать механизм примесного торможения границ зерен. Вводимые в теории параметры — энергия связи примеси с границей и ее диффузионные характеристики — физически понятны и, в принципе, допускают возможность независимого измерения или расчета. Значения  $U_0$ , определенные разными методами, разнятся на порядок и более. Предложенный Люкке и Детертом физико-химический способ определения  $U_0$  как будто лишен этого недостатка. Здесь  $U_0$  вычисляется из коэффициента распределения примеси между твердой и жидкой фазами, исходя из старого представления об аналогии между границей зерен и расплавом данного вещества. Но и здесь, не говоря уже об одиозности сочетания "жидкоподобная граница" в настоящее время; имеются принципиальные трудности. Определение коэффициента распределения примеси между твердой и жидкой фазами по диаграммам состояния при малых концентрациях сопряжено с большой ошибкой — в этом случае значительная часть примеси в твердой фазе адсорбирована на дислокациях.

Поэтому следует согласиться с Хиллертом [159], что теория примесного торможения в целом более полезна для извлечения информации из экспериментальных данных, чем для предсказания параметров примесного торможения.

Дальнейшее развитие теории примесного торможения пошло по пути отказа от перечисленных упрощающих допущений модели Люкке—Детерта (Кан, Люкке и Штюве). В этих работах граница считается потенциальной ямой для примеси с заданной формой и глубиной. Движение такой потенциальной ямы через кристалл приводит к диффузии примеси как в области границы, так и вблизи нее, что и по-

рождает тормозящий эффект. В этих моделях потенциал взаимодействия примеси с границей, концентрация примеси, кинетические коэффициенты считаются непрерывными функциями расстояния от середины границы, реально составляющего лишь несколько межатомных длин, поэтому такие модели получили название моделей континуального приближения.

Практически в этих работах дано решение ряда частных случаев диффузионного распределения примеси, движущейся за границей.

Как и в модели Люкке—Детерта, скорость движения границы считается пропорциональной эффективной движущей силе (266), а сила примесного торможения  $\Delta F_T$  определяется содержанием примеси вблизи границы и силой ее взаимодействия с границей:

$$\Delta F_T = \int_{-\infty}^{\infty} C(x) \frac{dU}{dx} dx, \quad (271)$$

где  $C(x)$  — атомная концентрация примеси в единице объема как непрерывная функция расстояния до границы;  $dU/dx$  — сила, с которой атом примеси действует на границу, находясь на расстоянии  $x$  от ее середины.

Таким образом, для определения тормозящей силы необходимо найти концентрацию примеси вблизи движущейся границы, или, другими словами, решить уравнение диффузии в системе координат, движущейся с постоянной скоростью  $v$  вместе с границей<sup>1</sup>. В движущейся системе координат уравнение непрерывности или второй закон Фика имеет вид:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{D}{kT} \frac{\partial}{\partial x} (C \frac{\partial U}{\partial x}) + v \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (272)$$

Проинтегрируем выражение (272):

$$D \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{DC}{kT} \frac{\partial U}{\partial x} + v(C - C_0) = 0. \quad (273)$$

$C_0$  — концентрация примеси в объеме, вдали от границы.

Из (266), (271), (273) получим кубическое уравнение, решение которого определяет искомую зависимость скорости от движущей силы:

$$y^3 - y^2 + \frac{1}{(\beta \Delta F)^2} (1 + \alpha C_0 A) y - \frac{1}{(\beta \Delta F)^2} = 0, \quad (274)$$

$$\text{где } y = v / \Delta F = v / v_F; \quad (275)$$

<sup>1</sup> Двумерная задача сложна и может быть решена только численными методами, поэтому обычно ограничиваются рассмотрением одномерного случая.

$$\frac{\alpha}{\beta^2} = \frac{C_0}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{dU}{dx} \right)^2 D(x) dx; \quad (276)$$

$$\alpha = 4C_0 kT \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{sh}^2(U(x)/2kT)}{D(x)} dx. \quad (277)$$

Для двух предельных случаев движения границы с примесью выводы данного подхода приобретают особенно простую физическую наглядность.

Если скорость движения границы намного больше скорости примесного атома, движущегося под действием силы притяжения границы,

$$v \gg \frac{D}{kT} \left( \frac{dU}{dx} \right)_{\max}, \quad (278)$$

то

$$v = \Delta F \left[ 1 - \frac{\alpha}{\beta^2 A (\Delta F)^2} \right] \approx \Delta F. \quad (279)$$

Из (279) и (276) следует, что примесь с большей диффузионной подвижностью будет сильнее тормозить границу. Однако влияние второго члена в уравнении (279) невелико, и скорость миграции определяется в основном подвижностью чистой границы. Эта ситуация отвечает десорбции с границы основной массы примеси.

Второй предельный случай соответствует малой скорости, когда

$$\frac{1}{v} \gg \frac{\int_{-\Lambda}^{\Lambda} dx}{\Lambda D(x)}, \quad (280)$$

где  $\Lambda$  — расстояние от границы, на котором коэффициент пограничной диффузии  $D(x)$  становится практически равным объемному коэффициенту диффузии.

Скорость установления равновесного распределения примеси вблизи границы

$$v_{\text{дифф}} \approx D_{\text{ср}}/\Lambda, \quad (281)$$

где

$$D_{\text{ср}} \approx 2\Lambda \int_{-\Lambda}^{\Lambda} dx/D(x). \quad (282)$$

В этом случае в процессе движения границы вблизи нее успевает установиться равновесное распределение примеси и скорость движения

$$v \approx \Delta F / (1 + A\alpha). \quad (283)$$

Для  $D(x) = \text{const}$  и простой прямоугольной формы потенциала  $U(x)$  получаем

$$v = \Delta F / \left( 1 + \frac{A c k T \exp(U_0/kT)}{D_{\text{ср}}} \right) = \frac{\Delta F \cdot D_{\text{ср}}}{kT C_0 \exp(U_0/kT)}. \quad (284)$$

Мы пришли к результату Люкке—Детерта.

Между двумя этими предельными ситуациями лежит переходная область, в которой уравнение (274), кроме уже рассмотренных решений, имеет третье, неустойчивое. В этой области скорость движения

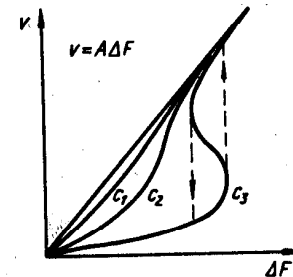


Рис. 82. Зависимость скорости движения границы  $v$  от движущей силы  $\Delta F$  при разных концентрациях примеси ( $c_1 < c_2 < c_3$ )

границы при изменении соответствующих переменных (движущей силы, температуры, концентрации примеси) может меняться или плавно, или скачком. Эта ситуация соответствует люкке—детертовскому отрыву границы от примеси (рис. 82).

Теории континуального приближения лишены многих недостатков модели Люкке—Детерта: учитывается диффузионное распределение примеси вблизи движущейся границы; границу тормозит как притягивающаяся, так и отталкивающаяся от нее примесь. При больших скоростях движения медленно диффундирующая примесь не успевает за границей, и основной вклад в торможение вносят быстро диффундирующие атомы, что согласуется с экспериментами Оста и Деттера.

Не все экспериментальные факты, однако, могут быть описаны в рамках изложенных теорий, ряд выводов носит качественный характер, обоснованность некоторых исходных предпосылок вызывает сомнение.

Во-первых, предположение о непрерывности функций  $C(x)$ ,  $U(x)$ ,  $D(x)$  было бы естественным, если бы область существенного изменения этих параметров измерялась многими межатомными расстояниями, а это противоречит нашим сегодняшним представлениям об узкой границе.

Во-вторых, условие, что раствор является разбавленным, может не выполняться в области границы даже при малых объемных концентрациях. Таким образом, следующим шагом должен быть учет

дискретности изменения свойств и параметров системы вблизи границы. Люкке, Риксен и Розенбаум (1970) предложили дискретную модель движения границы, взаимодействующей с примесью. В теории Люкке—Штюве (1971 г.) используются дискретные значения концентрации и энергии; граница рассматривается как область толщиной в один, два или три атомных слоя; предполагается, что внутри границы концентрация примеси может достигать значения порядка единицы, распределение Больцмана заменяется распределением Ферми—Дирака.

В-третьих, коэффициент диффузии примеси существенно различен в зоне границы и в объеме кристалла. Аппроксимация функции  $D(x)$  константой может существенно исказить результаты расчета. Оказывается, при таких скоростях движения границы, когда примесное торможение максимально, атомы примеси концентрируются в той области кристалла, в которой коэффициент диффузии выше. Поэтому примесное торможение, рассчитанное с переменным  $D(x)$ , всегда меньше, чем с некоторым постоянным (усредненным) коэффициентом диффузии.

В-четвертых, как указал Темкин [160], условие непрерывности концентрации примеси при  $x=0$  (в центре границы) физически не обосновано. Далее, нельзя рассматривать движение границы как целого, не учитывая флуктуационный характер ее перемещения и локального изменения ее формы при встрече с препятствиями — неподвижными атомами примеси. Учет этого обстоятельства показывает, что и при "бездиффузионном" процессе распределение примеси относительно границы неоднородно. Из модели Темкина, в частности, следует, что примесь может не только замедлять, но и ускорять движение границы. Это происходит тогда, когда атомы примеси переходят из зерна в зерно быстрее, чем атомы растворителя.

Анализ флуктуационных нестабильностей при движении границ зерен представляет значительный интерес. Так, Рой и Бауэр [161] показали, что малые флуктуации формы границы приводят к возникновению неоднородного распределения примеси вследствие облегченной диффузии примеси в плоскости границы. Если некоторый участок границы отстает от других, концентрация примеси в нем становится больше, тормозящее влияние усиливается, и этот участок отстает еще сильнее. Фактором, стабилизирующим плоскую форму границ зерен, является поверхностное натяжение. Отставший участок испытывает на себе все большее торможение примесью и все большее ускоряющее воздействие со стороны остальной границы. В некоторый момент примесные атомы отрываются от этого участка границы, поэтому форма движущейся границы должна непрерывно осциллировать.

Неподвижные атомы в моделях Люкке—Штюве, Кана не тормозят границу. Однако учет этого с помощью такой конкретной детали, как изменение формы границы при встрече с препятствиями, про-

тивоказан самой внутренней структуре этих феноменологических теорий.

Более того, в работах Хиллerta [159], Хиллerta и Сундмана [162], Ширли [163] пропагандируется общий термодинамический подход к проблеме примесного торможения, основанный на анализе диссипируемой при движении границы свободной энергии системы. Действительно, единственным термодинамическим результатом движения границы в системе с примесью является диффузионное перераспределение этой примеси, происходящее при миграции границы. Таким образом, термодинамическую тормозящую силу  $\Delta F_T$  можно сразу оценить как

$$\Delta F_T = \Delta G_m / \Omega, \quad (285)$$

где  $\Delta G_m$  — свободная энергия, диссипирующая благодаря диффузии в объеме одного моля, "замеченном" границей при ее движении;  $\Omega$  — атомный объем.

Для бинарного сплава скорость диссипации свободной энергии равна произведению потока на движущую силу

$$\frac{dG}{dt} = - \int_V J_2 \frac{d(G_2 - G_1)}{dx} dV, \quad (286)$$

где поток  $J$  — это поток атомов при взаимной диффузии;  $\tilde{V}$  — объем.

$$J_1 = -J_2 = - \frac{D}{kT\Omega} C_1 C_2 \frac{d(G_2 - G_1)}{dx}, \quad (287)$$

двигущая сила — это движущая сила взаимной диффузии:

$$\frac{d(G_2 - G_1)}{dx} \quad (G_1, G_2, C_1, C_2 — свободные энергии и концентрации —$$

атомные доли — компонентов сплава соответственно,  $x$  — расстояние до границы).

Поскольку

$$\frac{\Delta G_m}{\Omega} = \left( \frac{dG}{dt} \right) \Delta t = - \frac{1}{v} \int_{-\infty}^{\infty} J_2 \frac{d(G_2 - G_1)}{dx} dx, \quad (288)$$

сила примесного торможения

$$\Delta F_T = - \frac{1}{v} \int_{-\infty}^{\infty} J_2 \frac{d(G_2 - G_1)}{dx} dx, \quad (289)$$

где  $v$  — скорость движения границы.

Существенно, что для предельных случаев высокой и низкой скоростей выводы подхода Хиллerta и Сундмана совпадают с результатами Кана и Люкке—Штюве. Действительно, из (279) и (276) тор-

мозаичная сила примеси для границы, движущейся со скоростью, намного большей примесного атома, притягиваемого границей:

$$\Delta F_T = \frac{C_0}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{dU}{dx} \right)^2 D(x) dx. \quad (290)$$

Для высоких скоростей движения в разбавленном растворе (как у Люкке—Штюве—Кана) концентрация примеси везде одинакова ( $C_2^0$  — на языке обозначений [258]), и из (287) и (289) получим

$$\Delta F_T = \frac{c_1^0 c_2^0}{\nu k T \Omega} \int_{-\infty}^{\infty} D \left[ \frac{d\Delta G}{dx} \right]^2 dx, \quad (291)$$

что совпадает с выражением (290).

Хотя указанный подход справедлив, как это отмечают сами авторы, лишь для стационарного движения, его достоинства очевидны. Он применим во всем интервале концентраций и для любой термодинамической модели системы (в частности, авторы [162] проанализировали ситуацию для регулярного раствора), как для движения межзеренных, так и межфазных границ.

Анализ примесного торможения, выполненный в [162], показал,

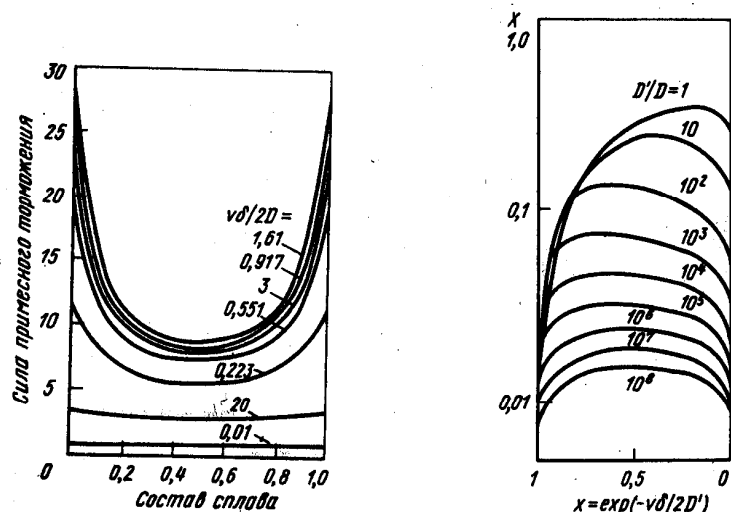


Рис. 83. Зависимость силы примесного торможения от состава сплава, рассчитанная при разных значениях скорости миграции  $v$  ( $\delta$  — ширина границы,  $D$  — коэффициент диффузии примеси) [162]

Рис. 84. Зависимость силы примесного торможения  $X = \lg(\Delta F_T \Omega / RT c_1^0 c_2^0)$  от скорости миграции  $v$ , рассчитанная при разных значениях коэффициента пограничной диффузии  $D_{gr}$  ( $D$  — коэффициент объемной диффузии) [162]

что сила торможения не зависит от знака сегрегации примеси, т.е. для отталкивающейся от границы и притягивающейся границей примеси полная сила торможения одинакова (результат, также совпадающий с выводами теории Люкке—Штюве и Кана) (рис. 83). Переход от малых скоростей движения границы к высоким и отвечающий ему максимум силы примесного торможения, как оказалось, весьма чувствителен к форме потенциала — свободной энергии взаимодействия примеси — граница. Также существенно зависит сила примесного торможения и от отношения коэффициентов диффузии в границе и объеме —  $D_{gr}/D_{об}$  (рис. 84).

К сожалению, использовать результаты Хиллerta и Сундмана непосредственно для анализа экспериментальных результатов непросто, поскольку единственным вычисленным в работе параметром является сила торможения, которую трудно измерить экспериментально.

Взаимодействие атомов примеси между собой и их упругое взаимодействие с границей определяет по [163] свойства границы в концентрированных сплавах. Потенциал взаимодействия примеси с границей имеет достаточно сложный вид и зависит от взаимосвязанных полей концентраций и напряжений. В области низких скоростей миграции концентрационный профиль очень чувствителен к скорости, следствием этого при определенных условиях является резкое уменьшение подвижности границы при увеличении скорости миграции. Для разбавленных растворов потенциал взаимодействия граница — примесь становится независимым от полей концентраций и напряжений, и модель Ширли [163] сводится к модели Кана и Люкке—Штюве.

Интересный подход к проблеме движения границы зерен в системе с примесью предложен Вестенгеном и Румом [164]. Причину примесного торможения авторы видят в различной подвижности атомов матрицы и примеси поперек границы. Первоначальный вариант теории разработан для бинарного сплава и отсутствия взаимодействия примеси с границей ( $U=0$ ). В этом случае скорость миграции плоской границы определяется выражением:

$$v = C_1^1 v_1 + C_2^1 v_2, \quad (292)$$

где  $C_1^1$  и  $C_2^1$  — концентрации первого и второго компонентов перед движущейся границей;  $v_1 = \bar{a}_1 \Delta F_1$ ,  $v_2 = \bar{a}_2 \Delta F_2$  — скорости атомов первого и второго сорта поперек границы;  $\bar{a}_1$ ,  $\bar{a}_2$  — подвижности этих атомов;  $\Delta F_1$ ,  $\Delta F_2$  — движущие силы для каждого из компонентов соответственно.

Значения движущих сил определяются как внешними причинами, одинаковыми для атомов первого и второго сорта — изменение свободной энергии  $\Delta f$  атома при переходе из зерна в зерно — так и чисто энтропийными, осмотическими факторами, вызванными "стремле-

нием" выровнять концентрацию атомов данного сорта по обе стороны границы. Для идеального раствора

$$\Delta F_i = \frac{1}{b} [\Delta f + kT \ln \left( \frac{C_i}{C_i^1} \right)], \quad (293)$$

где  $b$  — длина скачка;  $C_i^1, C_i^2$  — концентрация атомов  $i$ -того сорта перед и позади движущейся границы, соответственно.

Для разбавленных растворов  $C_2^1 \ll 1, C_1^1 \sim 1$ , и уравнение (292) сводится к  $v \approx v_1$ , т.е. скорость миграции границы определяется скоростью атомов матрицы. Замедление миграции границы примесью наступает, когда  $\tilde{a}_1/\tilde{a}_2 \ll 1$ . В этом случае подвижные атомы примеси скапливаются позади границы, это приводит к росту  $C_2^1$  и  $C_1^1$ , что, в свою очередь, уменьшает движущую силу  $\Delta F_2$  и увеличивает  $\Delta F_1$ . Атомы растворителя начинают интенсивно переходить через границу, увеличивая концентрацию растворенных атомов перед ней. Так как скорость границы определяется скоростью перехода атомов матрицы  $v_1$ , этот эффект должен замедлять движение границы.

При стационарном движении границы скорость ее пропорциональна  $\Delta f/b$  и некоторой функции подвижности:

$$v = \frac{\Delta f}{b} \cdot \frac{\tilde{a}_1}{1 - C_0 + C_0/\tilde{a}_1} \quad (294)$$

где  $\tilde{a}$  — отношение подвижностей компонентов;  $C_0$  — концентрация.

При  $\tilde{a} \ll C_0, v \sim 1/C_0$ , как и в других теориях примесного торможения. Сила примесного торможения при стационарном движении границы

$$\Delta F_T = \frac{(1 - \tilde{a}) C_0}{1 - C_0 + \frac{C_0}{\tilde{a}}} \cdot \frac{\Delta f}{b} = \frac{(1 - \tilde{a}) C_0}{\tilde{a}_1} v \quad (295)$$

пропорциональна скорости, как это наблюдается и в диффузионных теориях примесного торможения. Особенность уравнения (295) — возможность отрицательной силы торможения. При  $\tilde{a} > 1$  сила торможения должна ускорять движение границы. Впрочем, как видно из уравнения (293), ускорение весьма невелико даже при  $C_0 \ll 1$ .

Недостатком настоящей модели является отсутствие "самопроизвольного" эффекта отрыва границы от примеси, который анализируется во всех теориях диффузионного примесного торможения. Если в подходе Люккв—Детерта, Штюве, Кана эффект отрыва наступает при определенных значениях внешних параметров — температуры, движущей силы, концентрации, то в рассматриваемой модели авторы пытаются добиться этого эффекта изменением параметров внутренних, а именно — изменением отношения подвижностей компонентов  $\tilde{a}$ .

Изменение  $\tilde{a}$  от значений  $\tilde{a} \ll 1$  до  $\tilde{a} = 1$  отвечает "полному" отрыву, когда же параметр  $\tilde{a}$  меняется от значения  $\tilde{a} \ll 1$  до нового значения, меньшего единицы, что отвечает "частичному" отрыву. Авторы предполагают, что подобные изменения параметра  $\tilde{a}$  могут быть связаны с зернограничными фазовыми переходами.

Необходимость введения нового параметра, измерить который в независимом эксперименте в настоящее время невозможно, существенно снижает эвристическую ценность теории Вестенгена и Рума.

Рассмотренные выше теории примесного торможения, несмотря на их относительное разнообразие, не учитывают ни всех аспектов (иногда весьма существенных) проблемы — как, например, взаимодействия адсорбированных атомов друг с другом, в этом случае энергия взаимодействия примесь — граница будет функцией концентрации — ни возможных механизмов, ответственных за примесное торможение — так, адсорбция примеси на границе приводит к изменению ее поверхностного натяжения и, весьма возможно, структуры; с энергетической точки зрения снижение поверхностного натяжения аналогично совершенствованию структуры границы.

Тем не менее, несмотря на указанные недостатки, теория диффузионного примесного торможения в настоящее время является наиболее разработанной и логически завершенной, предоставляющей экспериментатору расчетные схемы определения основных параметров взаимодействия движущейся границы с примесью.

## 7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН С ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Появление теорий примесного торможения упорядочило экспериментальные исследования влияния примеси на миграцию границ, указало четкие направления наибольшей эффективности таких работ, границы концентрационных областей, в которых можно ожидать интересных проявлений взаимодействия границы с примесью, требования, которым должен отвечать эксперимент, результаты которого подвергаются обработке в духе указанных теорий.

Проверке теорий примесного торможения посвящено не очень значительное, к сожалению, число работ, детальный обзор которых дан О.Димитровым, Фромажо и Ш.Димитровым [165]. Здесь, вероятно, следует заметить, что проверка или, правильнее сказать, сравнение выводов теории с экспериментом, возможна в двух направлениях. Во-первых, это анализ экспериментальных данных с точки зрения примесного торможения, т.е. анализ изменения скорости, подвижности, энергии активации миграции в зависимости от природы и концентрации примеси. Теории примесного торможения под "природой" примеси понимают энергию взаимодействия примеси с границей и коэффициент диффузии примеси. Во-вторых, возможна проверка и анализ

предсказанных теориями эффектов, в том числе наиболее яркого из них — эффекта отрыва движущейся границы зерен от адсорбированной примеси.

Требования, которые предъявляет теория к эксперименту, достаточно жесткие: это движущая сила известного значения; чистый металл, легированный определенной примесью; граница, кристаллографические параметры которой точно известны, и, наконец, корректность самого эксперимента по миграции. Исследований, полностью удовлетворяющих этим требованиям, вероятно, нет. Поэтому рассмотрим эксперименты, максимально приближающиеся к этому идеалу.

**Влияние концентрации примеси.** На рис. 85 приведена зависимость скорости миграции границ зерен в свинце с контролируруемыми добавками олова, серебра и золота, полученная Остом и Раттером. Эксперименты на одиночных большеугловых границах, движущая сила — энергия линейчатой структуры. Видно, что данные согласуются с закономерностью Люкке-Детерта — логарифм скорости миграции уменьшается линейно с ростом концентраций примеси (строго по Люкке-Детерту скорость должна падать обратно пропорционально концентрации, но для узкого интервала концентраций и малых абсолютных значениях их экспериментально может наблюдаться приведенная на рис. 95 зависимость). Указанная линейность получена для всех изученных Остом и Раттером примесей. Причем влияние серебра и золота намного сильнее, чем олова: добавки Ag и Au понижают подвижность границы зерен в 15 раз более эффективно, чем такие же добавки Sn.

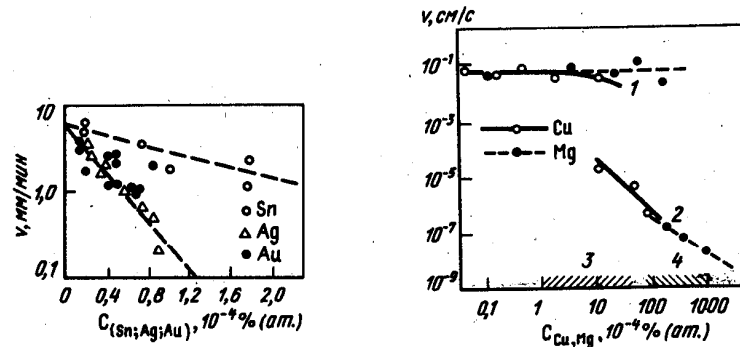


Рис. 85. Зависимость скорости миграции  $v$  большеугловой границы зерен в свинце, очищенном зонной плавкой, от добавок олова, серебра и золота при  $300^\circ\text{C}$  (J.W. Rutter, K.T. Aust)

Рис. 86. Зависимость скорости роста  $v$  новых зерен в холоднокатаном алюминии при  $132^\circ\text{C}$  от концентрации растворенных атомов меди и магния: 1, 2 — виды концентрационной зависимости скорости роста; 3, 4 — соответственно, переходные области для меди и магния (C. Frois, O. Dimitrov)

Хорошее согласие эксперимента и теории наблюдается для данных, полученных Фруа и Димитровым для роста зерен в алюминии, легированном медью и магнием. На полученных кривых (рис. 86) четко наблюдаются два вида концентрационной зависимости: при малых содержаниях примеси скорость не зависит от концентрации; при больших — логарифмом концентрации — чисто люкке-детертовская зависимость. Переход между двумя областями резкий.

Анализ температурных зависимостей подвижности также дает основание говорить о реальности предложенных теорией диффузионного примесного торможения концепций. На рис. 87, а ясно видны две

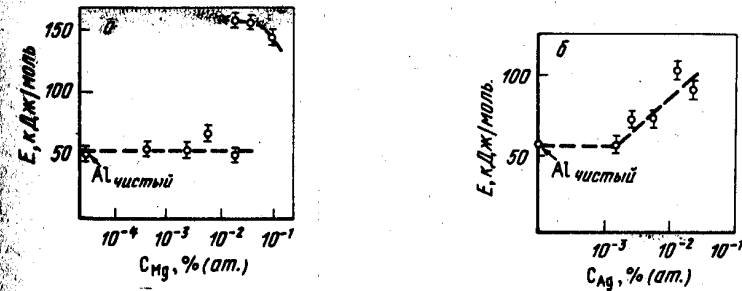


Рис. 87. Энергия активации  $E$  роста зерен при рекристаллизации алюминия, легированного магнием (а) и серебром (б) (C.Frois, O.Dimitrov)

концентрационные области энергии активации: при низких содержаниях магния энергия активации не зависит от концентрации и равна соответствующему значению для миграции границ в чистом металле:  $E \approx 63$  кДж/моль. Переход во вторую область энергии активации совершается скачком и достигает значений  $\sim 146$  кДж/моль, что отвечает энергии активации объемной самодиффузии.

Несколько другой вид имеет концентрационная зависимость энергии активации роста зерен в алюминии, легированном серебром (рис. 87, б). Для низких концентраций серебра энергия активации не отличается от значений, характерных для "чистого" алюминия, а, начиная с некоторого содержания серебра, монотонно растет. Близкий к описанному ход концентрационной зависимости энергии активации миграции обнаружен на одиночных границах в свинце (рис. 88).

В работах [144, 147] на образцах алюминия высокой чистоты исследована подвижность одиночных границ общего типа и границ наклона  $\langle 100 \rangle$ , далеких от специальных (рис. 89, 90). Концентрационную зависимость энергии активации можно разделить на три участ-

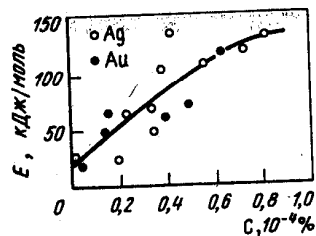


Рис. 88. Зависимость энергии активации миграции границ от содержания серебра и золота в свинце (J.W.Rutter, K.T.Aust)

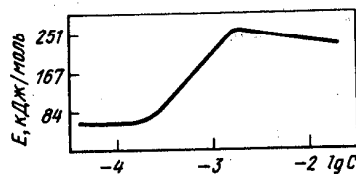


Рис. 89. Зависимость энергии активации миграции  $E$  границ общего типа от содержания растворимых примесей в образце ( $\lg C$ )

ка. Участок I — низкая концентрация примесей. Энергия активации постоянна и близка к энергии активации пограничной самодиффузии. Участок II — кривой характеризуется значительным ростом энергии активации с повышением концентрации примеси. Интерес представляет поведение функции  $E(C)$  на последнем участке кривой. Здесь энергия активации миграции границ не возрастает с ростом концентрации примесей, наблюдается даже некоторое ее снижение. Аналогичный результат был обнаружен при рекристаллизации алюминия с добавками меди Гордоном и Вандермвером. В работе [144] изменение концентрационной зависимости энергии активации рассматривалось на основе представлений диффузионного торможения и адсорбции взаимодействующих атомов на неоднородной границе. Один из основных выводов анализа [144] — линейность энергии активации миграции в координатах  $E-\lg C$  при "средних" заполнениях — хорошо иллюстрируется рис. 100, 101. Наблюдаемая корреляция является макроскопическим доказательством неоднородности структуры большеугловой границы. Модель однородной границы (ей в схеме анализа отвечает изотерма адсорбции Лангмюра) приводит к согласию эксперимента и расчета лишь в области малых концентраций примеси, что

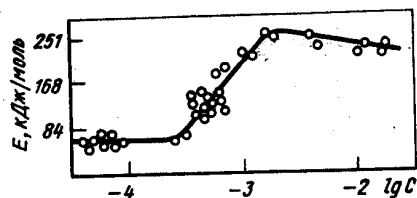


Рис. 90. Концентрационная зависимость энергии активации миграции одиночных границ общего типа и границ наклона, далеких от специальных, в алюминии различной чистоты

вызвано ограниченностью числа примерно одинаковых адсорбционных мест на границе.

Экстремальное значение функции  $E(C)$  объясняется в рамках представлений работы [144] следующим образом. В увеличение энергии активации миграции вносят свой вклад не все адсорбированные на границе атомы, а только их избыточная часть. Таким образом, при стремлении адсорбции к насыщению  $E$  будет стремиться к максимуму. Для характерных параметров эксперимента расчет дал удовлетворительное значение экстремальной точки ( $\sim 10^2$  % (ат.)).

До сих пор мы рассматривали влияние примесей на миграцию границ общего типа. Именно поэтому вместе с работами по изучению миграции одиночных границ зерен мы обсуждали и результаты "рекристаллизационных" измерений. Сам установленный факт существования специальных границ, обладающих особыми свойствами, ставит вопрос: как проявляются эти свойства во взаимодействии с примесью?

Ост и Раттер изучали влияние олова на движение одиночных большеугловых границ — "специальных" и общего типа — в свинце. Из экспериментальных данных видно (рис. 91, а, б), что олово тормозит движение как границ общего типа, так и специальных границ, однако движение последних в существенно меньшей степени. Аналогичная картина и для концентрационной зависимости энергии активации: в исследованном интервале концентраций энергия активации специальных границ остается постоянной, тогда как для границ общего типа она ощутимо растет с увеличением содержания олова. Так сформиро-

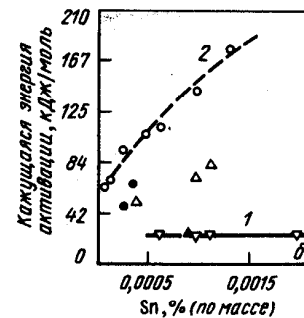
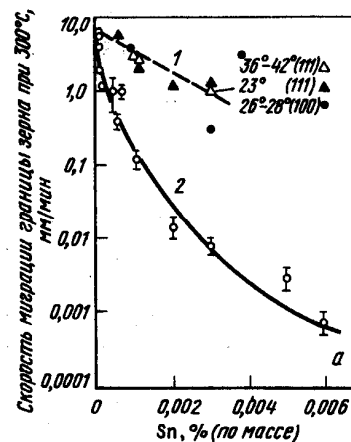


Рис. 91. Зависимость скорости (а) и энергии активации миграции границ зерен (б) в свинце от содержания олова:

1 — специальные границы; 2 — границы общего типа (K.T.Aust, J.W.Rutter)



вался взгляд, что влияние примеси в основном сказывается на границах общего типа, тогда как для специальных границ и скорость и энергия активации миграции слабо меняются с легированием материала.

На рис. 92–94 приведены результаты изучения ориентационных зависимостей подвижности границ наклона в алюминии и цинке различной чистоты [4, 146, 147, 158]. Как следует из графиков, вид ориентационной зависимости подвижности и ее параметров весьма чувствителен к примесному составу образцов. Для систем с высокой концентрацией примесных атомов наблюдаются высокие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя и низкие — подвижности, причем различие в подвижности и энергии активации для границ

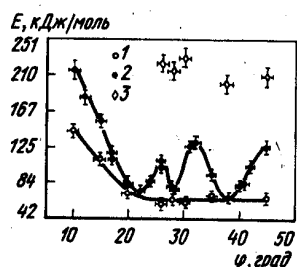


Рис. 92. Ориентационная зависимость энергии активации миграции  $E$  границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в бикристаллах алюминия с различным содержанием растворимых примесей: 1 — 99,99995 % (ат.) Al; 2 — 99,9992 % (ат.) Al; 3 — 99,98 % (ат.) Al

с различной структурой практически отсутствует. Эти закономерности проявляются на различных системах границ наклона в г.д.к. и г.п.у. металлах и, по-видимому, являются универсальными. По мере снижения концентрации примеси начинают проявляться структурные свойства границ: подвижность и энергия активации специальных границ становятся экстремальными. При дальнейшем повышении чистоты образца различие в кинетических свойствах границ вновь исчезает: на границах  $\langle 100 \rangle$  в алюминии и  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  в цинке при достаточно высокой чистоте материала ориентационные зависимости кинетических характеристик носят монотонный характер (однако для границ наклона  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  рост чистоты материала вновь приводит к немонотонной зависимости энергии активации от угла разориентировки, что является следствием отрыва движущейся границы зерен от примеси и смены механизма движения — появления "безактивационного" механизма движения).

Таким образом, наблюдаются некоторые чередующиеся концентрационные интервалы, в которых структурные особенности границ проявляют себя в кинетических свойствах. Полученные результаты показывают, в частности, что представление о влиянии примеси преимущественно на границы общего типа и границы, далекие от специальных, не носит абсолютного характера. Из рис. 92–94 видно, что такое поведение — лишь частный случай изменения параметров миграции спе-

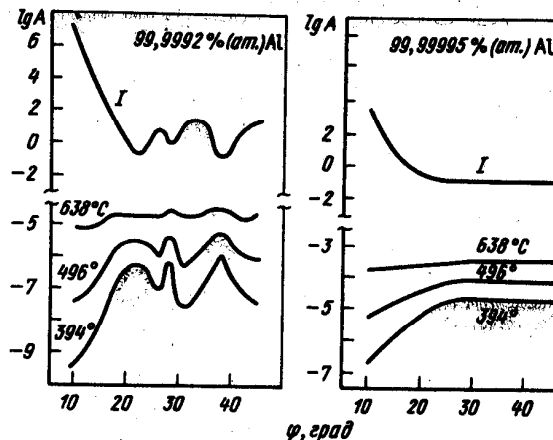


Рис. 93. Зависимость подвижности ( $\lg A$ ) границ наклона  $\langle 100 \rangle$  от угла разориентировки  $\varphi$  зерен в алюминии различной чистоты. I — предэкспоненциальный множитель в уравнении подвижности

циальных границ и границ общего типа с изменением чистоты образца. Все зависит от концентрационного интервала и типа границы.

Такому поведению концентрационных зависимостей подвижности можно попытаться дать качественное объяснение.

Рассмотрим эволюцию формы ориентационной зависимости энергии активации миграции  $E$  от концентрации примеси в образце. Будем считать, что миграция границы происходит путем единичных (диффу-

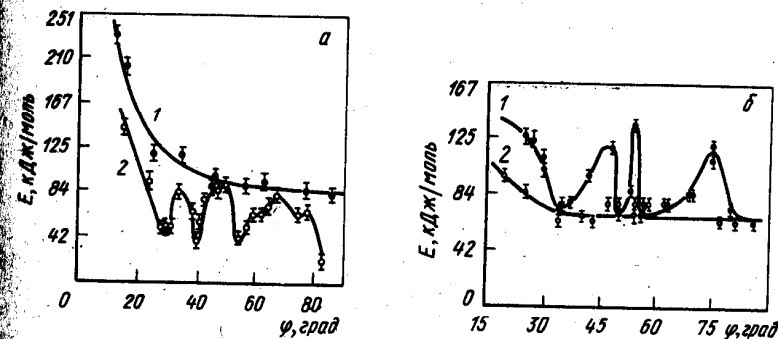


Рис. 94. Ориентационные зависимости энергии активации  $E$  миграции границ наклона  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  (а) и  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (б) в цинке различной чистоты, % (ат.) Zn: 1 — 99,995; 2 — 99,9995

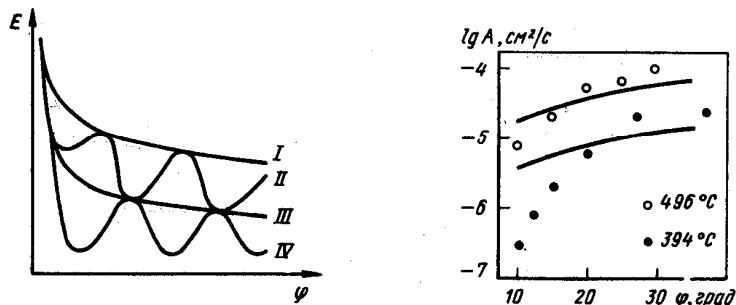


Рис. 95. Схема эволюции вида ориентационной зависимости энергии активации миграции  $E$  с изменением концентрации примеси в образце (I–IV)

Рис. 96. Сравнение экспериментальных данных по подвижности границ наклона  $\langle 100 \rangle$  [99,99995 % (ат.) Al] с расчетными по J.C.M.Li (точки — эксперимент; линии — теория)

зионных) переходов атомов. В чистом веществе значение энергии активации пограничной самодиффузии, и вид функции  $E(\varphi)$  будут такими, как на рис. 95, кривая 4, причем специальными границам отвечают максимумы энергии активации<sup>1</sup>. Первые порции примеси, введенные в образец, адсорбируются в основном на границах, далеких от специальных. Это обусловлено тем, что число искаженных мест (адсорбционных центров) в таких границах существенно больше, чем в специальных границах. Кроме того, поверхностное натяжение обычных границ значительно выше, чем специальных, а поверхностное натяжение — движущая сила адсорбции. Таким образом, малые концентрации примеси будут в первую очередь понижать подвижность (повышать энергию активации) обычных границ. При этом вид зависимости  $E(\varphi)$  будет близок к кривой 3 на рис. 95. По мере роста концентрации примеси адсорбция на обычных границах растет, и кривая 3 видоизменяется в кривую 2. Дальнейший рост концентрации примеси приводит к развитой адсорбции и на специальных границах, а следовательно, к исчезновению разницы в подвижности (энергии активации) между обычными и специальными границами (рис. 95, кривая 1).

<sup>1</sup>Пограничная диффузия, рассматривавшаяся в гл. III — это диффузия вдоль границы. Миграция же границ происходит путем перехода атомов поперек границы. О закономерностях таких переходов у нас нет в настоящее время никаких данных. Однако можно, вероятно, с достоверностью полагать, что отличительная особенность ориентационных кривых — минимумы коэффициентов диффузии и максимумы энергии активации для специальных границ — сохранится и в этом случае. Это связано с характером диффузии в упорядоченных системах [166].

Существенно, что переход от монотонного характера изменения энергии активации к осциллирующему происходит для различных систем границ наклона  $\varphi$  в разных концентрационных интервалах.

И последнее, что хочется обсудить в этом разделе. Ранее, рассматривая применимость различных теорий миграции к объяснению вида ориентационной зависимости подвижности, мы "отвергли" подход Ли, как не позволяющий описать осцилляции на кривой подвижности. Но для монотонных зависимостей  $A(\varphi)$  (см. рис. 93) анализ Ли дает неплохие результаты (рис. 96).

### В. ЭФФЕКТ ОТРЫВА ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН ОТ АДСОРБИРОВАННОЙ ПРИМЕСИ

Выше излагался эволюционный вид воздействия примеси на миграцию границ и параметры подвижности зерен. Но теория предсказывает (как отмечалось) возможность взаимодействия и другого рода, когда граница при достаточно больших скоростях и температурах отрывается от адсорбированной примеси. Среди различных эффектов примесного торможения отрыв движущейся границы от примеси занимает особое место. Изучение этого явления позволяет наиболее эффективно реализовать программу измерения характеристик взаимодействия примеси с границей. Эффект отрыва представляет собой экстремальную ситуацию при движении границы, тормозящейся адсорбированными на ней атомами, ситуацию, в которой взаимодействие границы с примесью проявляется наиболее отчетливо, а для определения параметров примесного взаимодействия необходимо минимальное число экспериментов.

В теории Люкке—Детерта эффект отрыва возникает тогда, когда примесные атомы не могут двигаться в том темпе (с той скоростью), который им задает граница. В теориях Люкке—Штюве и Кана показано, что атомы не только "испаряются" с границы при повышении температуры, но и "сдуваются" с нее с ростом скорости движения. С одной стороны, чем быстрее движется граница, тем меньше атомов удерживается в потенциальной яме, т.е. в адсорбированном состоянии. С другой стороны, чем меньше адсорбированных атомов, тем меньше тормозящая сила и выше скорость границы. Такая положительная обратная связь приводит к лавинообразной потере границей примесного облака, что соответствует предсказанному Люкке и Детертом отрыву границы от примеси. Интерес к этому явлению понятен. Это прежде всего инструмент изучения системы граница — примесь, позволяющий выявить примесь, ответственную за торможение границы, характеристики адсорбции этой примеси на границе — теплоту адсорбции и число активных (искаженных) мест в границе, определить диффузионные параметры примесных атомов в зернограничной области. Но самое главное — эффект отрыва позволяет изучать свойства грани-

цы, лишенной окружающей ее атмосферы избыточных адсорбированных атомов, чего нельзя добиться даже самой глубокой очисткой материала. При этом обнаруживаются неожиданные эффекты и свойства.

Реализация этой программы целесообразна для индивидуальных границ определенной кристаллографии, в системах заданного примесного состава; к границе в процессе эксперимента должна быть приложена достаточно большая движущая сила, значение которой известно.

Люкке и Штове разработана расчетная схема, удобная для обработки экспериментальных данных по эффекту отрыва движущейся границы от примеси. Она позволяет определить предэкспоненциальный множитель и энергию активации диффузии примеси, ответственной за эффект, определить энергию связи  $U_0$  примеси с границей, число адсорбционных мест в границе. Последний параметр определяет число узлов  $Z$  в границе (строго говоря, число мест), энергия связи которых с примесью ( $U_0$ ) отличается от таковой в объеме.

Во всех теориях диффузионного примесного торможения рассматривается модельная граница, все точки которой движутся с одинаковой нормальной скоростью; в эксперименте же так бывает далеко не

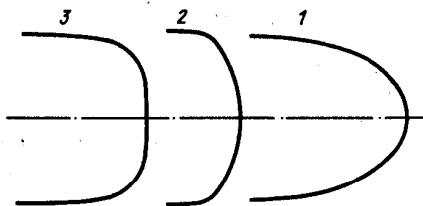


Рис. 97. Изменение формы полупетли при отрыве ее от примеси: 1 — до отрыва; 2, 3 — различные степени отрыва

всегда. Отрыв искривленного участка границы, движущегося под действием собственного поверхностного натяжения, — процесс более сложный, чем описываемый теорией отрыв плоского участка границы. Результаты использования теорий примесного торможения могут зависеть от распределения скоростей в движущейся изогнутой границе. В работе [149] эта задача решена для методики зернограничной полупетли (см. № 7, табл. 8). Из всех точек полупетли быстрее всех движется ее вершина, скорость которой равна скорости  $v$  перемещения полупетли как целого. В приближении Люкке-Детерта, если  $v < v^*$  [см. уравнение (280)], граница ни в одной точке не оторвется от примеси. Полупетля, скорость  $v$  которой больше  $v^*$ , будет состоять из участков границы как свободных (оторвавшихся) от примеси, так и движущихся вместе с примесью. Участки границы, лежащие далеко от вершины полупетли, движутся медленно и поэтому не отрываются от примеси. По мере отрыва движущейся полупетли от примеси ее форма будет меняться (рис. 97). Скорость миграции полупетли определяется зависимостью:

$$v^* = v \sin \left( \frac{\pi}{2} \frac{v_F - v}{v_F - v_L} \right), \quad (296)$$

где  $v_F = \pi \sigma A_F / a$ ,  $v_L = \pi \sigma A_L / a$  ( $A_F$  и  $A_L$ ) — подвижности границы "свободной" от примеси и движущейся вместе с нею).

Зависимость (296) графически представлена на рис. 98. Эта диаграмма позволяет описать поведение зернограничной полупетли при изменениях  $v^*/v_F$  и постоянном значении  $v_L/v_F$  (разные кривые соответствуют различным значениям отношения  $\alpha = v_L/v_F$ ). При больших  $v^*/v_F$  граница движется вместе с примесью со скоростью  $v_L$  (линия  $b$  на рис. 98). Когда  $v^*/v_F$ , уменьшаясь, достигнет значения  $v_L/v_F$  (точка  $b$ ), часть примеси оторвется от вершины петли, и граница скачком приобретает скорость, соответствующую точке  $c$ . Затем по мере уменьшения  $v^*/v_F$  все больше атомов будет отрываться, и скорость полупетли приблизится к  $v_F$ . Если теперь увеличить  $v^*/v_F$ , скорость полупетли будет изменяться по той же кривой до точки  $d$ , после чего скачком станет равной  $v_L$  ("прилипание" примеси).

Полученные в [149] для зернограничной полупетли закономерности сохраняются, в основном, для любой схемы миграции границы под действием собственного поверхностного натяжения.

Однако, что касается количественных расчетов по схеме Люкке-Штове, между экспериментом и теорией существует определенная несогласованность. Она заключается, в частности, в том, что в теоретических расчетах обсуждается зависимость скорости движения границы от движущей силы или концентрации примеси, тогда как во всех известных экспериментах изучается температурная зависимость скорости миграции границ, отрывающихся от примеси. Предполагается, что примесь, даже находясь в области границы, имеет тот же коэф-

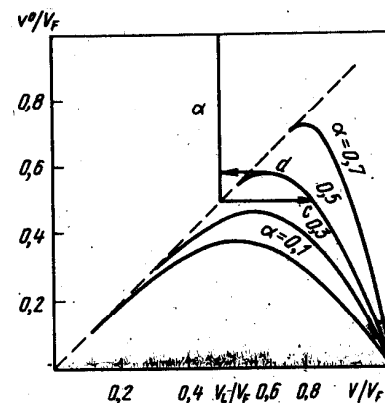


Рис. 98. Диаграмма для определения скорости стационарного движения полупетли

коэффициент диффузии, что и в объеме неискаженной матрицы. Теоретический анализ использует простейший вид потенциала взаимодействия границы с примесью — треугольный потенциал. И, наконец, в теории Люкке—Штюве, как и в теории Люкке—Детерта, рассматривается плоская граница зерен, тогда как эксперимент обычно проводится на искривленной границе. В [166] эти вопросы были проанализированы в рамках подхода Люкке—Штюве для зернограничной полупетли. Численный расчет на ЭВМ показал, что как ход зависимости скорости движения границы от движущей силы и температуры, так и параметры эффекта отрыва практически не зависят ни от вида потенциала взаимодействия примеси с границей, ни от того, плоская или искривленная граница участвовала в эксперименте (рис. 99, 100). С увеличением энергии взаимодействия примеси с границей  $U_0$  растет движущая сила и падает скорость "нагруженной" границы, это связано с ростом адсорбции. При некотором малом значении  $U_0$  отрыв в виде резкого скачка исчезает, уступая место плавному перегибу на кривой. Интересным, на наш взгляд, моментом работы явилось изучение вида кинетических

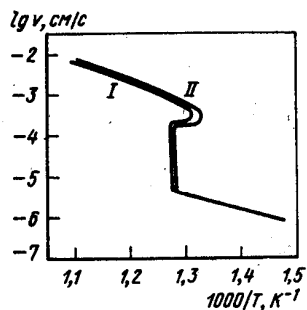


Рис. 99. Температурная зависимость скорости движения плоской (II) и искривленной (I) границы

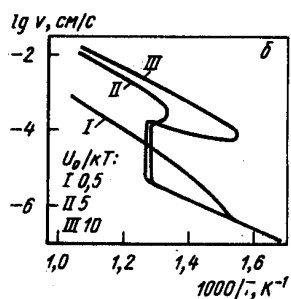
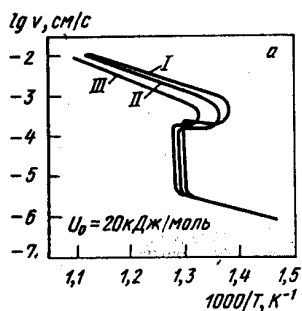


Рис. 100. Влияние формы (а) и глубины (б) потенциала взаимодействия граница — примесь на зависимость скорости от температуры эксперимента: I — треугольный потенциал; II — трапециевидный; III — гауссиана

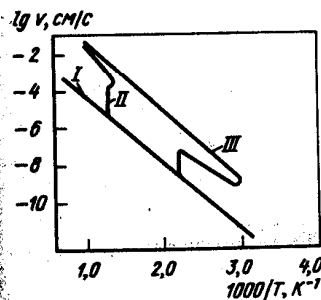


Рис. 101. Температурная зависимость скорости миграции границы при различных значениях отношения  $D_{гр}/D_{0б}$ : I — 100; II — 10; III — 1

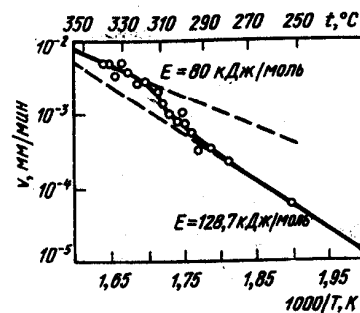


Рис. 102. Зависимость скорости миграции  $v$  границы наклона (111) ( $\psi = 30^\circ$ ) в прокатанном золоте от температуры

кривых и параметров отрыва границы от примеси в зависимости от отношения коэффициента диффузии примеси в области границы к его объемному значению ( $D_{гр}/D_{0б}$ ). Показано, что с ростом этого отношения точка отрыва смещается в область высоких движущих сил. Этот эффект физически легко объяснить — атомы в области границы с увеличением указанного отношения становятся подвижнее и продолжают двигаться с границей с большей скоростью, соответствующей большей движущей силе (рис. 101).

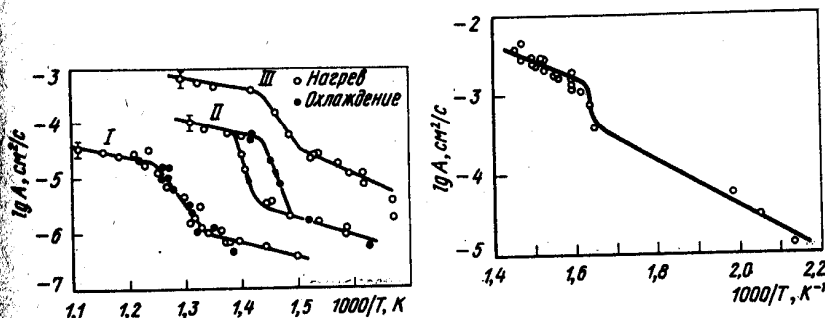


Рис. 103. Температурные зависимости подвижности границ наклона (111) ( $\psi = 38^\circ$ ) в алюминии

Рис. 104. Температурная зависимость подвижности границы наклона (1010) ( $\psi = 30^\circ$ ) в цинке

Из количественного сравнения расчета с экспериментом в [166] определено отношение  $D_{Гр}/D_{Об}$ . Оказалось, что это значение на удивление мало: для алюминия  $D_{Гр}/D_{Об} \approx 10$ . Таким образом, коэффициент диффузии  $D_{Гр}$  не может быть отождествлен с коэффициентом диффузии  $D'$  вдоль границы, поскольку, при рассматриваемых температурах последний превышает  $D_{Об}$  в  $10^5 \div 10^6$  раз. По-видимому [166], это различие связано с тем, что миграция определяется диффузией атомов поперек границы, а не вдоль нее.

Экспериментально эффект отрыва движущейся границы от примеси был обнаружен и исследован на одиночных границах наклона  $\langle 111 \rangle$  в золоте и алюминии,  $\langle 1010 \rangle$ ,  $\langle 1120 \rangle$  в цинке [53–55, 141, 167, 168]. На рис. 102–104 представлены температурные зависимости скорости (подвижности) границ в золоте [141], алюминии [54] и цинке [53]. Эффект отрыва экспериментально проявляется в виде резкого изменения скорости миграции границы с температурой в узком температурном интервале. Выше и ниже области отрыва скорость границы зависит от температуры обычным активационным образом. Характеристики прямолинейных участков и положение точки отрыва содержат важную информацию о диффузионных свойствах примеси, ответственной за отрыв, и о характере взаимодействия этой примеси с границей. Для получения этой информации необходимо обработать экспериментальные данные в терминах теории диффузионного примесного торможения.

К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных данных по эффекту отрыва индивидуальной границы от примесного облака. Эффект удалось обнаружить на специальных и близких к специальным границах. На границах общего типа и в материалах с большим содержанием примеси эффект не наблюдается: в эксперименте не удается создать настолько большую движущую силу, чтобы оторвать границу с высокой адсорбционной способностью от значительного количества тормозящей примеси.

Теоретический анализ экспериментальных данных по отрыву границ наклона  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 1010 \rangle$ ,  $\langle 1120 \rangle$  в алюминии и цинке на основе теории Люкке–Штюве показал, что примесью, ответственной за торможение границы до отрыва, т.е. примесью, от которой оторвалась граница, является железо — в алюминии и алюминий — в цинке [4, 54]. Это позволило поставить работу, в которой изучение эффекта отрыва проводилось на бикристаллах высококчистого алюминия, специально легированного железом в концентрациях, достаточно низких, чтобы эффект отрыва можно еще было наблюдать, но существенно превосходящих концентрацию любого другого растворенного элемента [55]. Исследовали близкую к специальной границу наклона  $\langle 111 \rangle$  углом разориентировки  $36,5^\circ$ . Эффект отрыва наблюдался в области температур  $460\text{--}550^\circ\text{C}$ , в зависимости от движущей силы и температуры (рис. 105, табл. 9). Данные, полученные из теории диффузион-

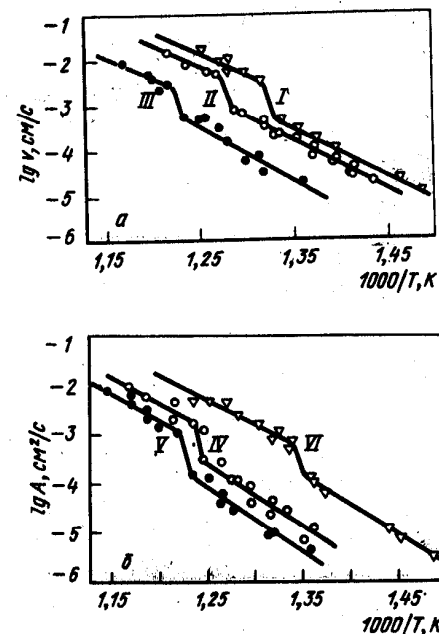


Рис. 105. Температурная зависимость скорости движения границы наклона  $\langle 111 \rangle$  ( $\varphi = 36,5 \pm 0,5^\circ$ ) в образцах I–III (а) и IV–VI (б) алюминия, легированного железом (табл. 14)  
I, II —  $7 \cdot 10^{-5} \%$ ; III —  $8 \cdot 10^{-5} \%$ ; IV —  $1,15 \cdot 10^{-5} \%$ ; V —  $1,6 \cdot 10^{-5} \%$ ; VI —  $1,65 \cdot 10^{-5} \%$

Таблица 9. Адсорбция примесей на границах зерен (анализ экспериментальных данных по эффекту отрыва движущейся границы зерен от адсорбированной примеси)

| $\varphi$ , град                                                            | Концентрация тормозящей примеси, $10^{-5} \%$ (ат.) | Энергия взаимодействия с границей $U_0$ , кДж/моль | Число адсорбционных мест в границе Z, $\%$ (ат.)/ $\text{cm}^2$ | $\Gamma \%$ (ат.)/ $\text{cm}^2$ |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Алюминий, граница наклона $\langle 111 \rangle$ , тормозящая примесь железо |                                                     |                                                    |                                                                 |                                  |
| 36,5                                                                        | 7 (образец I) <sup>*1</sup>                         | 14,6                                               | $1,0 \cdot 10^{14}$                                             | $7,1 \cdot 10^8$                 |
|                                                                             | 7 (образец II) <sup>*1</sup>                        | 11,7                                               | $1,4 \cdot 10^{14}$                                             | $6,0 \cdot 10^8$                 |
|                                                                             | 8                                                   | 11,7                                               | $1,4 \cdot 10^{14}$                                             | $6,2 \cdot 10^8$                 |
|                                                                             | 1,15                                                | 11,3                                               | $1,4 \cdot 10^{14}$                                             | $8,9 \cdot 10^8$                 |
|                                                                             | 1,6                                                 | 11,3                                               | $1,1 \cdot 10^{14}$                                             | $11,3 \cdot 10^8$                |
|                                                                             |                                                     |                                                    |                                                                 |                                  |

Продолжение табл. 9

| $\varphi$ , град                                                 | Концентрация тормозящей примеси, $10^{-5}$ % (ат.) | Энергия взаимодействия с границей $U_0$ , кДж/моль | Число адсорбционных мест в границе $Z$ , % (ат.)/ $\text{см}^2$ | $\Gamma$ % (ат.)/ $\text{см}^2$ |
|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 38                                                               | 1,65                                               | 13,4                                               | $1,3 \cdot 10^{14}$                                             | $15,9 \cdot 10^8$               |
|                                                                  | 2                                                  | 16,3                                               | $2,3 \cdot 10^{14}$                                             | —                               |
|                                                                  | 1                                                  | 23,4                                               | $7 \cdot 10^{13}$                                               | —                               |
| 44,5                                                             | 11                                                 | 23,0                                               | $2,4 \cdot 10^{14}$                                             | —                               |
|                                                                  | 5                                                  | 11,7                                               | $1,5 \cdot 10^{14}$                                             | $9,6 \cdot 10^8$                |
| 44,5                                                             | 5                                                  | 14,6                                               | $1,2 \cdot 10^{14}$                                             | $5,8 \cdot 10^8$                |
| 45,5                                                             | 5                                                  | 12,5                                               | $1,6 \cdot 10^{14}$                                             | $6,1 \cdot 10^8$                |
| 46,3                                                             | 4                                                  | 14,2                                               | $1,4 \cdot 10^{14}$                                             | $5,2 \cdot 10^8$                |
| 46,5 <sup>*1</sup>                                               | 8                                                  | 11,3                                               | $1,4 \cdot 10^{14}$                                             | $6,1 \cdot 10^8$                |
|                                                                  | 6                                                  | 27,2                                               | $4,9 \cdot 10^{12}$                                             | $2,1 \cdot 10^8$                |
| 46,5 <sup>*2</sup>                                               | 6                                                  | 11,7                                               | $1,7 \cdot 10^{14}$                                             | $7,4 \cdot 10^8$                |
|                                                                  | 6                                                  | 30,5                                               | $4,2 \cdot 10^{12}$                                             | $2,6 \cdot 10^8$                |
|                                                                  | 5                                                  | 13,4                                               | $1,3 \cdot 10^{14}$                                             | $5,6 \cdot 10^8$                |
|                                                                  |                                                    | 30,9                                               | $3,8 \cdot 10^{12}$                                             | $1,9 \cdot 10^8$                |
| <i>Цинк, граница наклона (1010), тормозящая примесь алюминий</i> |                                                    |                                                    |                                                                 |                                 |
| 30                                                               | 3                                                  | 17,1                                               | $1,4 \cdot 10^{15}$                                             | $1,3 \cdot 10^{10}$             |
| 37                                                               | 3                                                  | 18,0                                               | $1,4 \cdot 10^{15}$                                             | $1,5 \cdot 10^{10}$             |
| <i>Цинк, граница наклона (1120), тормозящая примесь алюминий</i> |                                                    |                                                    |                                                                 |                                 |
| 34                                                               | 3                                                  | 31,8                                               | $5,9 \cdot 10^{13}$                                             | $1,5 \cdot 10^{10}$             |
| 56                                                               | 1                                                  | 32,6                                               | $8 \cdot 10^{13}$                                               | $4,8 \cdot 10^9$                |
| 56                                                               | 3                                                  | 33,9                                               | $4,8 \cdot 10^{13}$                                             | $1,5 \cdot 10^{10}$             |
| 81                                                               | 1                                                  | 34,3                                               | $9,0 \cdot 10^{13}$                                             | $4,8 \cdot 10^8$                |
| 88                                                               | 3                                                  | 33,4                                               | $8,8 \cdot 10^{13}$                                             | $1,5 \cdot 10^{10}$             |

<sup>\*1</sup>  $\Delta F_I / \Delta F_{II} = 1,6$ .

<sup>\*2</sup> Экспериментальные данные анализируются в рамках адсорбционной модели с двумя типами центров адсорбции.

ного примесного торможения, хорошо согласуются между собой для всех образцов, что представляется важным подтверждением правильности анализа явления (табл. 9). Энергия взаимодействия  $U_0$  оказалась для этой границы равной  $12,9 \pm 1,7$  кДж/моль. Особый интерес представляет вопрос о природе и числе адсорбционных мест в границе зерен. Адсорбционная емкость границы, определенная по результатам экспериментов, оказывается равной  $\sim 10^{14}$   $\text{см}^{-2}$ , что заметно ниже значений, полученных методом Оже-спектроскопии на границах общего типа в поликристаллах. Однако в этом нет ничего странного. Естественно, что специальная и близкие к ней границы могут предоставить

адсорбированным атомам относительно небольшое число мест, резко различающихся энергией от неискаженных узлов в объеме кристалла.

Заметим, что эти данные получить другим способом нельзя. Алюминий не ломается по границам зерен, и прямые экспериментальные методы изучения сегрегации примеси (Оже-спектроскопия и др.) здесь неприменимы. Не может помочь и метод, основанный на определении концентрационной зависимости поверхностного натяжения и затем адсорбционной формулы Гиббса; и концентрации слишком малы, и надежных методов измерения поверхностного натяжения одиночных границ сегодня нет. Эффект отрыва оказывается здесь единственно пригодным и к тому же чрезвычайно чувствительным и тонким инструментом.

Недавно было обнаружено новое в рамках эффекта отрыва явление — двойной последовательный отрыв границы от примесной атмосферы. Эксперименты проводили на специальной границе наклона (111),  $\varphi = 46,8^\circ$  (обратная плотность совпадающих узлов  $\Sigma = 19$ ) в образцах алюминия, легированного железом [169]. Особенность температурных зависимостей подвижности этой границы в образцах с примесью — двойной последовательный скачок, сопровождающийся резким изменением энергии активации миграции (рис. 106). Анализ показал, что вид зависимостей I—III для легированных железом образцов связан с последовательным отрывом границы от атомов железа, адсорбированных на двух разных типах адсорбционных центров, различающихся энергией взаимодействия. Для одного типа центров энергия взаимодействия атомов железа с границей оказалась равной  $11,8 \pm 0,8$  кДж/моль, для другого — 28,5 кДж/моль. При этом различным оказалось и число адсорбционных центров: первого типа  $1,5 \cdot 10^{14}$ , а второго —  $1,4 \cdot 10^{12}$   $\text{см}^{-2}$ . Оценка поверхностной плотности узлов совпадения в рамках модели решеток совпадающих узлов для данной границы дала значения  $1,8 \cdot 10^{14}$   $\text{см}^{-2}$ , что совпадает с числом мест первого типа. Можно допустить, что активные центры первого типа расположены в границе с той же периодичностью, что и совпадающие узлы и интерпретировать их как наиболее искаженные участки между совпадающими узлами. Относительно активных центров второго типа в [169]

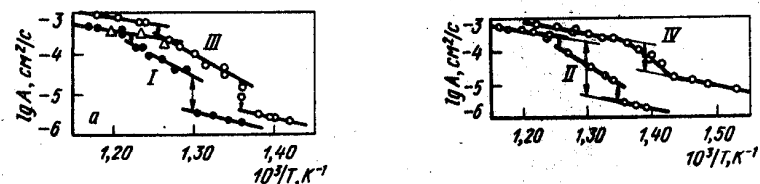


Рис. 106. Температурная зависимость подвижности специальной границы наклона (111) ( $\varphi = 46,5 \pm 0,5^\circ$ ) в образцах алюминия I, III и II, IV (см. табл. 9), легированного железом

высказывается предположение, что они связаны с зернограничными дислокациями, "выбирающими" угловое отклонение реальной исследованной границы от идеальной специальной разориентировки.

Отметим, что данные обсуждаемых экспериментов [169] подтвердили известную аномалию диффузии железа в алюминии, где по данным ряда авторов наблюдаются две резко различные группы диффузионных характеристик:  $D_0 = 4,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E_D = 57 \text{ кДж/моль}$  и  $D_0 = 135 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E_D = 188,5 \text{ кДж/моль}$ . Наиболее распространено мнение о связи этой аномалии с диффузией по дефектным областям кристалла [170].

В пользу того, что наблюдаемое скачкообразное изменение скорости движения границы связано с отрывом ее от адсорбированной примеси, свидетельствует ряд факторов: постоянство (в пределах ошибки измерений) расчетных значений энергии взаимодействия  $U_0$  и числа адсорбционных центров  $Z$ , полученных из обработки параметров скачка для одних и тех же границы и примеси, но на образцах с различным содержанием последней (см. табл. 9); правильный сдвиг температуры отрыва с ростом концентрации и движущей силы (чем выше концентрация и чем ниже движущая сила миграции, тем при более высоких температурах наблюдается эффект).

На рис. 107 приведено число адсорбционных центров типа I — т.е. центров собственно в границе, а не на зернограничных дислокациях — как функция угла отклонения  $\Delta\varphi$  от специальной разориентировки. Как и следует из физического смысла  $Z_1$ , адсорбционная емкость границы остается постоянной в достаточно широком интервале отклонений. Наконец, на рис. 108 приведена температурная зависимость подвижности границы наклона  $\langle 111 \rangle$ ,  $\varphi = 36,5^\circ$ , полученная на двух образцах алюминия (I и II) с одинаковым содержанием железа, но с различной движущей силой миграции. ( $\Delta F_I / \Delta F_{II} = 1,6$ , при этом аб-

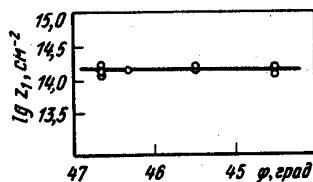


Рис. 107. Число активных центров  $Z_1$  в границах, близких к специальной ( $\varphi = 46,8^\circ + \Delta\varphi$ )

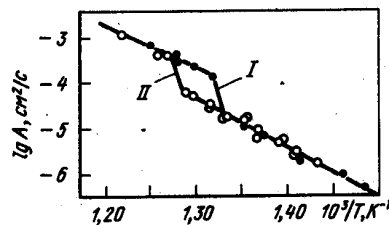


Рис. 108. Температурная зависимость подвижности границы наклона  $\langle 111 \rangle$  ( $\varphi = 36,5^\circ$ ) для образцов I и II

солютное значение движущей силы весьма мало:  $\Delta F/kT = 10^{-6}$ ). Координаты (скорость и температура) скачкообразного изменения скорости движения границы на этих образцах различны, но значения подвижностей на низко- и высокотемпературных ветвях совпадают. Это доказывает, что движущая сила миграции границ определяет температурный интервал эффекта в соответствии с выводами теории диффузионного примесного торможения и убедительно количественно подтверждает его природу. Заметим, что изменения движущей силы в  $\sim 1,5$  раза при столь незначительном ее значении оказались достаточными, чтобы сдвинуть начало отрыва на  $26^\circ$ .

Отрыв границы от адсорбированной примеси — яркая иллюстрация принципа максимальной скорости убыли свободной энергии системы, или принципа промежуточного равновесия [151]. Адсорбция примеси на границе вызвана стремлением понизить свободную энергию границы; отрыв примеси от границы повышает поверхностную энергию границы, но резко увеличивает ее подвижность, что позволяет системе быстрее снижать свободную энергию вследствие уменьшения объема зерна с более высокой свободной энергией.

В работе [149] показано, что стационарное движение полупетли отвечает экстремумам диссипативной функции<sup>1</sup>:

$$\Psi(v) = 2 \left[ 2\sigma v - a \int_0^v \frac{v' dv'}{A(v')} \right] \quad (297)$$

Только максимумы этой функции отвечают устойчивому стационарному движению. Скорости, соответствующие минимуму  $\Psi(v)$ , убывают с ростом движущей силы; и такие решения совершенно не ус-

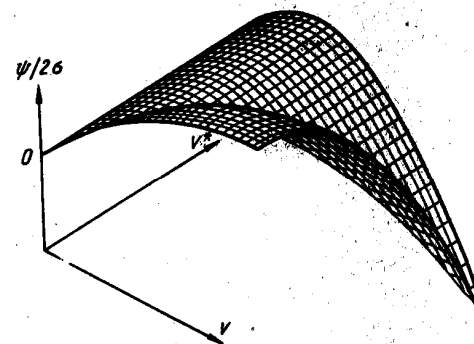


Рис. 109. Общий вид обобщенной диссипативной функции  $\Psi(v)$

<sup>1</sup> Диссипативная функция — энергия, диссипируемая системой в единицу времени.

тойчивы. Функция  $\Psi(v)$  для различных значений  $v^*$  в приближении Люкк-Детерта представлена на рис. 109. При линейной зависимости скорости от движущей силы ( $A = \text{const}$ ) функция  $\Psi$  численно равна скорости диссипации свободной энергии.

Различие в адсорбционной способности разных границ, особенно заметное у цинка, где адсорбционные емкости границ наклона  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  и  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  различаются на 1,5–2 порядка, приводит к ряду эффектов. Так, становится ясным, почему при одной и той же концентрации растворимой примеси на границах  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  и  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  наблюдаются принципиально разные ориентационные зависимости подвижности. Различная адсорбционная емкость границ наклона  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  и  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  приводит к тому, что на границах с высоким ее значением ( $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ) адсорбционное насыщение наступает раньше (при более низкой концентрации примеси), чем на границах с малой адсорбционной емкостью ( $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ). Поэтому (см. рис. 94) при одной и той же концентрации примеси свойства специальных и обычных границ в системе  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  нивелированы, а в  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  существенно различны.

Следующий эффект связан с существованием границ с очень низкой адсорбционной способностью. Это — эффект атермического (безактивационного) движения границ зерен. Экспериментально он обнаружен на специальных и близких к ним границах наклона  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  [4, 167, 168, 171]. На рис. 110 приведены температурные зависимости подвижности для ряда границ, на которых наблюдается эффект. Ход зависимости  $A(T)$  характерен для границ, на которых наблюдается эффект отрыва. Существенно новым является экспериментальный факт, заключающийся в том, что после отрыва от примесной атмосферы скорость движения границы не зависит от температуры. Сейчас

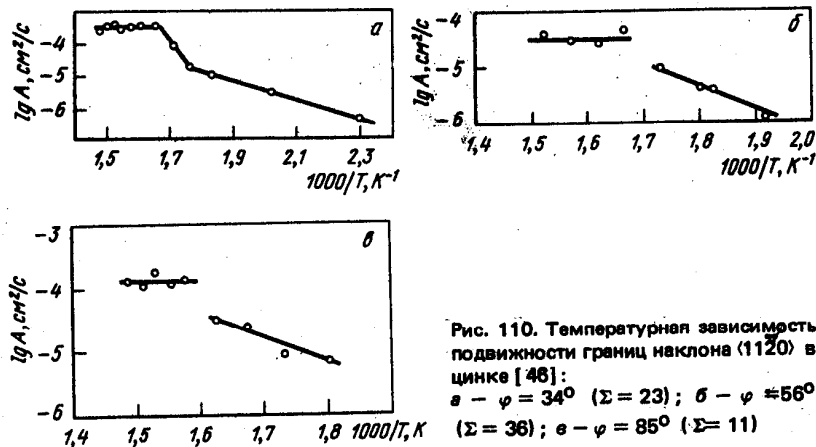


Рис. 110. Температурная зависимость подвижности границ наклона  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  в цинке [48]:  
 а —  $\varphi = 34^\circ$  ( $\Sigma = 23$ ); б —  $\varphi = 56^\circ$  ( $\Sigma = 36$ ); в —  $\varphi = 85^\circ$  ( $\Sigma = 11$ )

обнаружено уже свыше десяти разориентировок, на которых наблюдается такой эффект, исследовано влияние различных факторов — концентрации тормозящей примеси в образце, ориентации границы в бикристалле — на эффект безактивационного движения<sup>1</sup>.

Влияние примеси на эффект безактивационного движения границ проявляется двойко. Во-первых, с увеличением чистоты цинка растет число специальных и близких к ним границ, на которых проявляется эффект безактивационного движения. Во-вторых, примесь уменьшает скорость безактивационного движения границы. На рис. 111 приведена температурная зависимость подвижности границы наклона  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ,  $\varphi = 56^\circ$  в образцах с различным содержанием тормозящей примеси — алюминия [4]. Подвижность границы на безактивационном участке

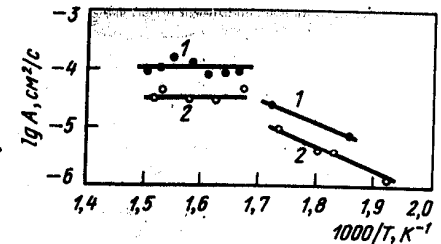


Рис. 111. Температурная зависимость подвижности границы наклона  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  ( $\varphi = 56^\circ$ ) в цинке с  $1 \cdot 10^{-5}$  % (ат.) Al (1) и  $3 \cdot 10^{-5}$  % (ат.) Al (2)

ниже в образцах с более высоким содержанием атомов алюминия. Этот результат нельзя объяснить на основе теории диффузионного примесного торможения, поскольку по нашим представлениям на атермическом участке граница движется без адсорбированных (в гиббсовском смысле, т.е. избыточных) атомов примеси. Предложена [4] достаточно простая модель взаимодействия движущейся границы с примесными атомами, равномерно распределенным в объеме кристалла. При своем движении граница притягивает встречающиеся атомы примеси, которые начинают диффундировать к ней. Миновав атом примеси, граница еще некоторое время продолжает взаимодействовать с ним. Примесный атом некоторое время движется по направлению к уходящей границе, но отстает, выйдя из "зоны притяжения" шириной  $2/l_{кр}$ , где он взаимодействует с границей с силой  $f_{\text{max}} = U_0/l_{кр}$  (если атом не притягивается, а отталкивается, схема взаимодействия в основном сохраняется).

<sup>1</sup> Термин "безактивационное движение" не означает точного равенства нулю энергии активации. Он лишь отражает экспериментально обнаруженный факт атермичности движения границы, что может быть и при  $E \sim kT$ , поскольку практически каждый скачок преодолевающего барьера будет удачным.



В этом случае скорость движения границы зерен

$$v \approx \frac{\Delta F \cdot A}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{8c_0 D (kT)^{-1} U_0^2 \Gamma_{кр}^1 A}{(\Delta F \cdot A)^2}} \right], \quad (298)$$

где  $c_0$  — число атомов примеси в  $1 \text{ см}^3$ ;  $D$  — коэффициент диффузии примеси.

Выражение (298) физически правильно описывает торможение границы "торчащими" в кристалле атомами примеси. Это торможение мало, если  $c_0$ ,  $U_0$ ,  $D$  близки к нулю; последнее условие означает, что неподвижные атомы примеси взаимодействуют с границей в течение очень короткого времени. Этот же фактор действует и в случае больших значений  $\Delta F \cdot A$  — скорости движения границы. Условие  $\Gamma_{кр} \rightarrow \infty$  означает, что примесные атомы движутся вместе с границей, и тогда, естественно,  $V = A\Delta F$ .

Примесь, по (298), может уменьшить скорость на безактивационном участке не более, чем в два раза, что по порядку величины согласуется с экспериментом (см. рис. 111).

В работе [171] сделана попытка дать качественную теорию эффекта безактивационного (атермического) движения межзеренной границы на основе теории переходного состояния и упругой модели атомных переходов.

В работе [171] предполагается, что безактивационное движение — результат группового кооперативного процесса, когда группа из  $n$  атомов согласованно смещается, переводя через границу один. При этом деформация матрицы создается всеми  $n$  атомами.

Движущая сила миграции при групповом кооперативном процессе такая же, как и при механизмах, определяемых единичными переходами атомов: в результате граница смещается на расстояние, отвечающее переходу из зерна в зерно одного атома, а параметры активируемого процесса — свободная энергия, энергия и энтропия активации соответственно в  $n$  раз меньше, чем для механизма единичных переходов.

Если энергию активации миграции, отвечающую единичным переходам, принять равной  $\sim 40 \text{ кДж/моль}$  [4], то для того чтобы  $E \approx kt$  при достаточно высоких (для цинка) температурах необходимо  $n = 10$ . Это значение  $n$  близко к числу атомов в структурном элементе границы и представляется разумным.

## 9. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМАХ МИГРАЦИИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В МЕТАЛЛАХ

Все существующие модели механизмов миграции границ зерен можно разделить на две большие группы: механизмы миграции, где элементарный акт смещения границы — результат перехода одного ато-

ма — механизмы единичных переходов — и механизмы групповых переходов, где элементарный акт смещения определяется переходом нескольких атомов.

Оценки показывают, что во многих случаях экспериментальные данные по энергии активации и предэкспоненциальному множителю в уравнении скорости миграции, намного превышают их значения, диктуемые моделью миграции с помощью единичных переходов атомов (Глейтер, Хейнер, Хоффманн). Это побудило Мотта искать объяснение высоким значениям  $E$  и  $v$  в представлениях о групповых (коллективных) переходах атомов. Свой механизм миграции Мотт связывал с конкретной структурой границы, так называемой "островковой" моделью. По Мотту число атомов в группе  $n$  — это размер "островка" хорошего сопряжения, другими словами, размер структурного элемента границы. В то же время формально  $n$  — это параметр задачи и может быть очень слабо связан со структурными особенностями границы. Граница при своем движении "расплавляет" группу в  $n$  атомов на стороне исчезающего зерна и "кристаллизует" такую же группу на стороне растущего зерна. Отождествление процесса переноса с плавлением позволяет уменьшить число параметров задачи: свободная энергия активации миграции  $F$ , энергия и энтропия активации  $F$  и  $S$ , движущая сила миграции  $\Delta F$  равны соответственно:

$$\begin{aligned} F &= nL(1 - T/T_{пл}); \quad E = nL, \\ S &= n\Delta S_{пл} = n(L/T_{пл}); \quad \Delta F = n\Delta F_1, \end{aligned} \quad (299)$$

где  $L$  и  $T_{пл}$  — скрытая теплота и температура плавления;  $\Delta F_1$  — движущая сила миграции в расчете на атом.

Выражение Мотта для скорости миграции по механизму групповых переходов имеет вид:

$$v = bv n^2 \frac{\Delta F_1}{kT} \exp\left(\frac{nL}{kT_{пл}}\right) \exp\left(-\frac{nL}{kT}\right). \quad (300)$$

Уравнение (300) связывает высокие значения энергии активации миграции и предэкспоненциального множителя с числом атомов в группе.

Из выражения (300) видно, что энергия активации миграции —  $nL$  и энтропия миграции (фактически — логарифм предэкспоненциального множителя) —  $nL/T_{пл}$  пропорциональны, причем коэффициент

<sup>1</sup> По определению движущая сила миграции  $\Delta F_1$  — это разность свободных энергий атома в исчезающем и растущем зернах. Поэтому при переходе  $n$  атомов свободная энергия системы уменьшается на  $n\Delta F_1$ . Множитель  $n^2$  — правой части (300) понимается вследствие того, что как движущая сила, так и смещение границы пропорциональны размеру группы  $n$ .

пропорциональности равен  $1/T_{пл}$ . Таким образом, теория Мотта не только предсказывает существование компенсационного эффекта для миграции границ зерен, но и дает очень близкое к реальному значение коэффициента пропорциональности!

Результаты экспериментов по исследованию ориентационных зависимостей подвижности границ наклона в высокочистых алюминии и цинке [4, 155] показали, что граница может двигаться как путем перехода единичных атомов, так и групп атомов. Размер группы атомов закономерно меняется с углом разориентировки зерен.

В работе [171] сделана попытка феноменологического описания механизма движения границ зерен на основе теории переходного состояния и упругой модели атомных переходов (эта модель уже обсуждалась нами в связи с теорией безактивационного движения границ зерен). Свободная энергия активации по этой модели — работа эффективной деформации матрицы или работе критического смещения атома (или группы атомов). По данным [171] групповой коллективный переход — этой такой элементарный акт смещения границы, когда из зерна в зерно одновременно переходит группа из  $n$  не взаимодействующих между собой атомов. Обобщенное выражение для скорости движения границы зерен с помощью различных механизмов

$$v = \beta b v n \frac{\Delta F}{kT} \exp \left[ - \frac{\beta F}{kT} \right], \quad (301)$$

где  $\beta$  — параметр, зависящий от типа перехода;  $\beta = n$  — для группового коллективного перехода;  $\beta = 1/n$  — для группового кооперативного перехода;  $\beta = 1$  — для единичного перехода.

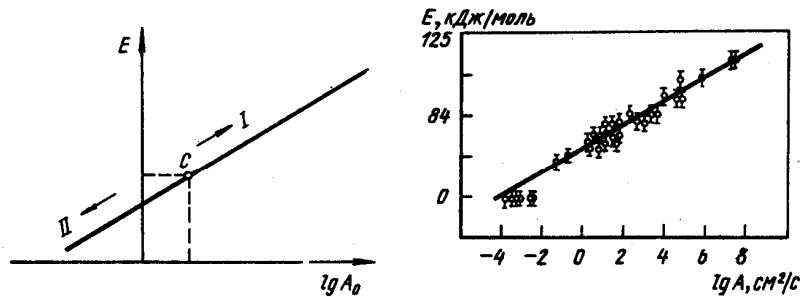
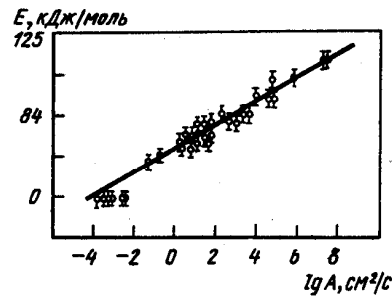


Рис. 112. Схематическая зависимость энергии активации  $E$  от логарифма предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности  $\lg A_0$ : I — групповой коллективный переход; II — групповой кооперативный переход.

Рис. 113. Зависимость энергии активации от логарифма предэкспоненциального множителя для границ наклона  $\langle 1120 \rangle$

Из (301) следует, что механизм групповых коллективных переходов характеризуется высокими значениями энергии и энтропии активации, а при групповом кооперативном механизме энергия и энтропия активации уменьшаются по сравнению с соответствующими характеристиками единичного перехода. Из выражения (301) следует, что зависимость  $E = f(\lg A_0)$  представляет собой прямую линию, одну и ту же для всех рассмотренных механизмов перехода.

Схематически эта зависимость представлена на рис. 112; точка "C" — это точка, отвечающая  $n = 1$ . Вправо от точки "C" — групповые коллективные переходы, влево — групповые кооперативные переходы. На рис. 113 — зависимость  $E = f(\lg A_0)$  для границ наклона  $\langle 1120 \rangle$  в цинке. На прямой лежат точки, относящиеся ко всем границам  $\langle 1120 \rangle$ , в том числе и к безактивационным (атермическим) участкам их движения. Как видим, линейность функции  $E = f(\lg A_0)$  действительно наблюдается.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Орлов А.Н., Перевазнецов В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980. 156 с.
2. Структура межзеренных и межфазных границ/ Косевич В.М., Иселев В.М., Палатник Л.С., Федоренко А.И. М.: Металлургия, 1981. 256 с.
3. В кн.: Атомная структура межзеренных границ/ Под ред. Орлова А.Н. М.: Мир, 1978. 292 с.
4. Копацкий Ч.В., Сурсаев В.Г., Швиндлерман Л.С. Подвижность большеугловых границ наклона в цинке. — Препринт ИФТТ АН СССР, Черногоровка. 1979. 48 с.
5. Ashby M.F., Spafan F., Williams S. — Acta Metallurgica, 1978, v. 26, p. 1647—1663.
6. Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Петелин А.Л., Швиндлерман Л.С. — Металлофизика, 1980, т. 2, № 4, с. 83—89.
7. Straumal B.B., Bokstein B.S., Klinger L.M., Shvindlerman L.S. — Scripta Met. 1981, v. 15, № 10, p. 1197—1200.
8. Зисман А.А., Рыбин В.В. — Поверхность, 1982, № 7, с. 87.
9. Grimmer H. — Acta Cryst., 1974, v. A30, p. 680.
10. Grimmer H., Bollmann W., Warrington D.T. — Acta Cryst., 1974, v. A31, p. 197—211.
11. Рыбин В.В., Перевазнецов В.Н. — ФТТ, 1975, т. 17, с. 3188—3193; с. 1662—1670.
12. Орлов А.Н., Перевазнецов В.Н., Рыбин В.В. — ФТТ, 1975, т. 17, с. 1662—1670.
13. Herrmann G., Gleiter H., Bäro G. — Acta Metallurgica, 1976, v. 24, p. 353—360.
14. Bonnet R., Durand F. — Phil. Mag., 1975, v. 32, p. 997.
15. Bonnet R. — Scr. Met., 1976, v. 10, p. 801.
16. Hwang M., Lawghlin D.E., Bernstein I.M. — Acta Metallurgica, 1980, v. 28, p. 621—628.
17. Mykura H., Bansal P.S., Lewis M.H. — Phil. Mag., 1980, v. A42, p. 225—232.
18. Pond R.C., Smith D.A. — Scr. met., 1977, v. 11, p. 77.
19. Balluffi R.W., Brokman A., King A.H. — Acta Metallurgica, 1982, v. 30, p. 1453—1470.
20. King A.H., Amith D.A. — In: Dislocation Modelling of Physical Systems (ed. by M.F. Ashby and R. Bullough, C.S. Harley and J.P. Hirth), p. 544. Acta—Scripta metall. Conf., Vol. Pergamon Press, Oxford, 1981.
21. King A.H., Smith D.A. — Phil. Mag., 1980, v. A42, p. 495.
22. Shih K.K., Li J.C.M. — Surface Science, 1975, v. 50, p. 109—124.
23. Pond R.C., Smith D.A., Vitex V. — Acta Metallurgica, 1979, v. 27, p. 235—241.
24. Ройтбурд А.Л. — Поверхность, 1982, № 10, с. 121.
25. Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С. — Поверхность, 1982, № 9, с. 8.
26. Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С. Термодинамика границ зерен. Поверхностное натяжение и адсорбция в бинарных системах. — Препринт ИФТТ, АН СССР, Черногоровка, 1980. 24 с.
27. Фрадков В.К., Швиндлерман Л.С. — ФММ, 1979, т. 48, вып. 2, с. 297—302.
28. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1976. 544 с.
29. Lee C., Seah M.P. — Phil. Mag., 1977, v. 35, № 1, p. 213—228.
30. В кн.: Методы анализа поверхностей. Пер. с англ./ Под ред. Зандерны. М.: Мир, 1979. 582 с.
31. Черепин В.И., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Киев: Наукова Думка, 1982. 400 с.
32. Гимельфарб Ф.А., Шварцман С.Л. Современные методы контроля композиционных материалов. М.: Металлургия, 1979. 248 с.
33. Гликман Е.Э. — В кн.: Доклады III Всесоюзного совещания по взаимодействию между дислокациями и атомами примесей и свойствами металлов. Тула: ТПИ, 1976. с. 183.
34. Bronberger H.H., Spagnau M.J., Buck T.M. — Surf. Sci., 1978, v. 71, p. 657—678.
35. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен/ Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 374 с.
36. Herrmann G., Gleiter H., Bäro G. — Acta Metallurgica, 1976, v. 24, p. 353.
37. Ашвский Б.С., Бокштейн Б.С., Никольский Г.С. — ФММ, 1982, т. 54, вып. 4, с. 750—754.
38. Interfacial Segregation/ Ed. W.C. Johnson, J.M. Blakely — N.—Y. ASM, Metals Park, 1979—438 p.
39. Hondros E.D., Seah M.P. — Int. Met. Reviews, 1977, v. 22, p. 262—301.
40. Бокштейн Б.С., Клингер Л.М., Никольский Г.С., Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С. — ФММ, 1979, т. 48, вып. 6, с. 1212—1219.
41. Ашвский Б.С., Бокштейн Б.С., Никольский Г.С., Холодов С.А. — Поверхность, 1984, № 8, с. 107—112.
42. Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С. — ФТТ, 1977, т. 19, вып. 3, с. 931.
43. Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С. — В кн.: Научные основы материаловедения. М.: Наука, 1981, с. 117—132.
44. Hondros E.D., Seah M.P. — Met. Trans. A., 1977, v. 8A, p. 1363—1371.
45. Richard C., Guttman M., Rieu J., Goux C. — J. de Physique, 1975, v. 36, p. C4, p. 151—155.
46. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
47. Клингер Л.М. — Поверхность, 1984, № 8, с. 51.
48. Бокштейн Б.С., Клингер Л.М., Швиндлерман Л.С. — ЖФХ, 1974, т. XLVIII, № 6, с. 1527—1528.
49. Харт Е.В. — В кн.: Сверхмалкое зерно в металлах. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1973, с. 232—243.
50. Shvindlerman L.S., Straumal B.B. — Acta met. 1985, v. 33, № 9, p. 1735—49.
51. Warrington D.H., Grimmer H. — Phil. Mag., 1974, v. 30, p. 461.
52. Gleiter H. — Radex-Rundschau, 1980, H 1/2, S. 51—58.
53. Аристов В.Ю., Копацкий Ч.В., Сурсаев В.Г., Швиндлерман Л.С. — ДАН СССР, 1975, т. 225, вып. 4, с. 804.
54. Aristov V.Ju., Kopezky Ch.V., Shvindlerman L.S. — Scr. met., 1977, v. 11, p. 109—111.
55. Аристов В.Ю., Копацкий Ч.В., Молодов Д.А., Швиндлерман Л.С. — ФТТ, 1980, т. 22, с. 3247.
56. Молодов Д.А., Копацкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. — ДАН СССР, 1981, с. 260, № 5, с. 1111.
57. Метаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках. М.: Мир, Пер. с англ. 1974. 388 с.
58. Вул Б.М., Заварицкая Э.И. — ЖЭТФ, 1979, вып. 3, с. 76, с. 1089—1099.
59. Вул Б.М., Заварицкая Э.И. — Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 37, вып. 12, с. 571—575.
60. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. I — Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 422 с.
61. Мотт Н.Ф. Переходы металл—изолятор: Пер. с англ. М.: Наука, 1979. 344 с.
62. Займан Дж. Принципы теории твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 472 с.
63. Хлюстиков И.Н., Хайкин М.С. — ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 1158.
64. Хайкин М.С., Хлюстиков И.Н. — Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 33, вып. 3, с. 167.
65. Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С. — Поверхность, 1982, № 11, с. 50.
66. Косевич В.М., Байзильдин Б.М. — ФММ, 1979, т. 48, с. 443.
67. Марченко В.И., Паршин А.Я. — ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 257.
68. Бокштейн С.З. Диффузия и структура металлов. М.: Металлургия, 1973. 206 с.

69. Мишин Ю.М., Разумовский И.М. — ФММ, 1982, т. 53, вып. 4, с. 756—763.
70. Мишин Ю.М., Разумовский И.М. — ФММ, 1982, т. 54, вып. 5, с. 923—927.
71. Мишин Ю.М., Разумовский И.М. — ФММ, 1982, т. 53, вып. 5, с. 954—962.
72. Мишин Ю.М., Разумовский И.М. — Поверхность, 1982, т. 1, № 1, с. 82—89.
73. Руд С. — Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979, 424 с.
74. Электронно-микроскопическая автордиография в металлведении/ Бокштейн С.З., Гинзбург С.С., Кишкин С.Т., Мороз Л.М. М.: Металлургия, 1978, 264 с.
75. Loddig A. — Adv. mass. Spectrom., v. 8A (Proc. 8th Intern. Conf., Oslo, 1979), London, 1980, p. 471—484.
76. Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С. — Поверхность, 1982, т. 1, № 6, с. 1—12.
77. Слезов В.В., Мидлое-Петросян П.О., Танатаров Л.В. — ДАН СССР, 1981, т. 257, № 4, с. 871—875.
78. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978, 248 с.
79. Бокштейн Б.С., Воробьев Е.М., Клингер Л.М., Фридман Е.М., Швиндлерман Л.С. — ЖФХ, 1973, т. 47, № 1, с. 145—149.
80. Бокштейн С.З., Кишкин С.И., Мишин Ю.М., Разумовский И.М. — ДАН СССР, 1985, т. 280, № 5, с. 1125—1128.
81. Przybyłowicz K., Suliga I., Michna M. — Archiwum Hutnictwa, 1980, v. 25, p. 153—169.
82. Бокштейн С.З., Зюлина Н.П., Маркович О.В., Мирский Л.М., Прохорцев Л.В. — Изв. АН СССР, Металлы, 1978, № 6, с. 318—322.
83. Hillert M., Purdy G.R. — Acta Metallurgica, 1978, v. 26, p. 333—340.
84. Smidode K., Gottschalk W., Gleiter H. — Acta Metallurgica, 1978, v. 26, p. 1833—1836.
85. de Roca N.W., Pampillo C.A. — Scripta Met., 1975, v. 9, p. 1355—1361.
86. Mittemeijer E.J., Veers A.M. — Thin Solid Films, 1980, v. 65, p. 125—135.
87. Grovonor C.R.M. — Scripta Met., 1982, v. 16, p. 317—320.
88. Gust W., Loddig A., Odellus H., Pradel B., Röll U. — In: Diffusion in Metals and Alloys. Proc. of Int. Conf. DIMETA—82. Eds. Kedves, D. Beké, Trans. Tech. Publ. Switzerland, 1983, 686 pp.
89. Gust W., Hintz M.B., Loddig A., Odellus H., Pradel B. — Acta Metallurgica, 1982, v. 30, p. 75—92.
90. Balluffi R.W., Cahn J.W. — Acta Metallurgica, 1981, v. 29, p. 493—500.
91. Мишин Ю.М., Разумовский И.М. — Поверхность, 1983, № 7, с. 5—11.
92. Balluffi R.W. — Met. Trans. A., 1982, v. 13A, N 12, p. 2069—2085.
93. Газулин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979, 344 с.
94. Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С. — ФТТ, 1974, т. 16, в. 8, с. 2381—2386.
95. Sutton A.P., Vites V., Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1983, v. 81, p. 1618—1623.
96. Brokman A., Balluffi R.W. — Acta Metallurgica, 1981, v. 29, p. 1703—1719.
97. Herbeval I., Biscondi M. — Comptes Rendues Acad. Science, Ser. C., 1979, t. 273, p. 1416.
98. Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С. — Изв. вузов, Черная металлургия, 1978, № 9, с. 138—140.
99. Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С. — ФТТ, 1977, № 12, с. 3511—3515.
100. Алешин А.Н., Аристов Ю.Ю., Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С. — Phys. Stat. Sol. (a), 1978, v. 45, p. 359.
101. Бокштейн Б.С., Петерин А.Л., Швиндлерман Л.С. — Изв. вузов, Черная металлургия, 1979, № 7, с. 98—99.
102. Алешин А.Н., Бокштейн Б.С. — ФММ, 1979, т. 48, с. 531—543.
103. Przybyłowicz K., Bankowska H., Sinczak E. — Z. Symp. of Polish Acad. of Sc. Krynica, 1974.
104. Алешин А.Н., Прокофьев С.И. — In: Diffusion in Metals and Alloys. Proc. of Int. Conf. DIMETA—82. Eds. F. Kedves, D. Beké, Trans. Tech. Publ. Switzerland, 1983, 685 p.
105. Бокштейн С.З., Болберова Е.В., Кишкин С.Т., Разумовский И.М. — ФММ, 1981, т. 51, вып. 1, с. 101—107.
106. Бокштейн С.З., Гинзбург С.С., Кишкин С.Т., Разумовский И.М. — Поверхность, 1984, № 1, с. 5—19.
107. Ruzzante J.E., Kurokawa S., Garcia E.A., Dymont F. — Acta Metallurgica, 1980, v. 28, № 6, p. 699—707.
108. Piotrowski E., Neuman C., Dymont F. — Scripta Met., 1981, v. 15, № 3, p. 303—308.
109. Бокштейн С.З., Болберова Е.В., Кишкин С.Т., Кулашов Е.А., Погунов А.В., Мишин Ю.М., Разумовский И.М. — ДАН СССР, 1980, т. 253, № 6, с. 1377—1380.
110. Бокштейн С.З., Василенок Л.Б., Губарев М.А., Кишкин С.Т., Мороз Л.М., Сорокина Л.П. — ФММ, 1977, т. 44, в. 2, с. 440.
111. Бокштейн С.З., Василенок Л.Б., Шалин Р.Е. — Изв. АН СССР, Металлы, 1980, № 3, с. 125.
112. Петелин А.Л., Разумовский И.М. — ФММ, 1979, т. 47, вып. 1, с. 223.
113. Martin G. — Acta Metallurgica, 1975, v. 23, № 6, p. 697—702.
114. Клингер Л.М., Козыг И.Р., Страумал Б.Б. — ФММ, 1982, т. 53, вып. 4, с. 780—786.
115. Juve-Duc D., Treheux D., Guiraldeng P. — Acta Metallurgica 1979, v. 27, № 9, p. 1487—1495.
116. Juve-Duc D., Treheux D., Guiraldeng P. — Mater. Sci. and Engng, 1980, v. 42, p. 281—288.
117. Бокштейн Б.С., Виденский И.В., Клингер Л.М. — Металлофизика, 1982, т. 4, № 3, с. 109—110.
118. Бокштейн Б.С., Виденский И.В., Клингер Л.М. — Изв. вузов, Черная металлургия, 1982, № 9, с. 13—14.
119. Страумал Б.Б., Клингер Л.М., Швиндлерман Л.С. — Scr. Met., 1983, v. 17, p. 275—279.
120. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974, 280 с.
121. Ashby M.F. — Acta Metallurgica, 1974, v. 22, p. 275—289.
122. Bristowe P.D., Brokman A., Spaeren F., Balluffi R.W. — Scr. Met., 1980, v. 14, № 8, p. 943—950.
123. Brokman A., Bristowe P.D., Balluffi R.W. — J. Appl. Phys., 1981, v. 52, p. 6116—6127.
124. Покропивный В.В., Ягодкин В.В. — ФММ, 1983, т. 56, № 2, с. 392—396.
125. Balluffi R.W., Kwok T., Bristowe P.D., Brokman A., Ho P.S., Yip S. — Scr. Met., 1981, v. 15, p. 951—956.
126. Kwok T., Ho P.S., Yip S., Balluffi R.W., Bristowe P.D., Brokman A. — Phys. Rev. Letters, 1981, v. 47, p. 1148—1151.
127. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Клингер Л.М., Разумовский И.М. — ФММ, 1977, т. 44, № 3, с. 642—643.
128. Sanchez J.M., De Fontaine D. — Acta Metallurgica, 1978, v. 26, № 7, p. 1083—1095.
129. Tivari G.P., Hirano K. — Trans. Jap. Inst. Met., 1980, v. 21, № 10, p. 667—673.
130. Herzog C. — In: Diffusion in Metals and Alloys. Proc. of Int. Conf. DIMETA—82. Trabs. Tech. Publ. Switzerland, 1983, 685 p.
131. Клингер Л.М. — Металлофизика, 1964, т. 6, № 5, с. 11—18.
132. Кисилишин В.А. — Изв. АН СССР, Металлы, 1976, № 1, с. 230—235.
133. Сурмидов Г.М., Тведзе Ф.Н. — ФТТ, 1968, т. 10, № 3, с. 910—911.
134. Страумал Б.Б., Бокштейн Б.С., Клингер Л.М., Швиндлерман Л.С. — ФТТ, 1982, т. 24, № 5, с. 1317—1320.

135. *Morral J.E., Ashby M.F.* — Acta Metallurgica, 1974, v. 22, p. 567.
136. *Neessner F., Holzer H.P.* — Acta Metallurgica, 1974, v. 22, p. 695.
137. *Коржов В.И.* — Изв. АН СССР, Металлы, 1976, т. 5—6, № 3, с. 124.
138. *Аристов В.Ю., Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С.* — ФММ, 1978, т. 45, с. 997.
139. *Антонов А.В., Копацкий Ч.В., Швиндлерман Л.С., Сурсаев В.Г.* — ДАН СССР, 1978, № 2, с. 213.
140. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах: Пер. с нем. М.: Мир, 1979, 279 с.
141. *Аристов В.Ю., Фридман Е.М., Швиндлерман Л.С.* — ФММ, 1973, т. 35, с. 859.
142. *Viswanathan R., Bauer C.L.* — Met. Trans., 1973, v. 4, p. 2645.
143. *Grey E.A., Higgins G.T.* — Acta Metallurgica, 1973, v. 21, p. 309.
144. *Fridman E.M., Kopezky Ch.V., Shvindlerman L.S., Aristov V.Yu.* Zt. Metallkunde, 1973, Bd 64, S. 458.
145. *Deminczuk D.M., Aust K.T.* — Acta Metallurgica, 1975, v. 23, p. 1149.
146. *Швиндлерман Л.С., Фридман Е.М.* — ФТТ, 1973, № 15, с. 3700.
147. *Fridman E.M., Kopezky Ch.V., Shvindlerman L.S.* — Z. Metallkunde, 1975, Bd 66, S. 533.
148. *Струман Б.Б., Сурсаев В.Г., Швиндлерман Л.С.* — ФММ, 1980, т. 48, вып. 5, с. 1022—1026.
149. *Аристов В.Ю., Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С.* — ФТТ, 1980, т. 22, вып. 6, с. 1817.
150. *Михайлов М.С., Бурар Ч.* — В кн.: Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1982, с. 252—285.
151. *Антонов А.В., Боглаев Ю.П., Копацкий Ч.В., Швиндлерман Л.С.* — ДАН СССР, 1972, 203, вып. 2.
152. *Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С.* — Поверхность, 1982, № 1, с. 90.
153. *Viswanathan R., Bauer C.L.* — Acta Metallurgica, 1973, v. 21, p. 1099.
154. *Masteller M.S., Bauer C.L.* — Scr. Met., 1976, v. 10, p. 1033.
155. *Копацкий Ч.В., Фридман Е.М., Швиндлерман Л.С.* — Металлофизика. Вып. 61. Киев: Наукова Думка, 1975, с. 102.
156. *Фридман Е.М., Копацкий Ч.В., Швиндлерман Л.С.* — ФТТ, 1974, т. 16, с. 1775.
157. *Аристов В.Ю., Мирочник В.Л., Швиндлерман Л.С.* — ФТТ, 1976, т. 18, с. 137—142.
158. *Сурсаев В.Г., Андреев А.В., Копацкий Ч.В., Швиндлерман Л.С.* — ФММ, 1976, т. 41, с. 1013.
159. *Hillert M.* — Metall. Sci., 1979, v. 3—4, p. 118—124.
160. *Темкин Д.Е.* — В кн.: Взаимодействие дефектов и свойства металлов. Тула: ТПИ, 1976, с. 22—26.
161. *Roy A., Bauer C.L.* — Acta Metallurgica, 1975, v. 23, p. 957.
162. *Hillert M., Sundman V.* Acta Metallurgica, 1976, v. 24, p. 731. В кн.: Атомная структура межзеренных границ. М.: Мир, Пер. с англ., 1978, с. 37.
163. *Shirley C.G.* — Acta Metallurgica, 1978, v. 26, № 3, p. 391—404.
164. *Westengen H., Ryum N.* — Phil. Mag., 1978, v. 38A, p. 279—295.
165. *Димитров О., Фромажо Р., Димитров Ш.* — В кн.: Рекристаллизация металлических материалов. М.: Металлургия, 1982, с. 107.
166. *Молодое Д.А., Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С., Каппан Г.И.* — ФТТ, 1984, т. 26, вып. 2, с. 475—480.
167. *Копацкий Ч.В., Сурсаев В.Г., Швиндлерман Л.С.* — ДАН СССР, 1978, т. 238, № 4, с. 842.
168. *Kopezky Ch.V., Shvindlerman L.S., Sursayev V.G.* — Scr. Met., 1978, v. 12, № 10, p. 953.
169. *Молодое Д.А., Копацкий Ч.В., Швиндлерман Л.С.* — ФТТ, 1981, т. 23, вып. 10, с. 29—46.
170. *Ничаев Ю.С.* — Изв. вузов. Черная металлургия. Физика металлов, 1988, т. 12.
171. *Копацкий Ч.В., Сурсаев В.Г., Швиндлерман Л.С.* — ФТТ, 1978, т. 20, с. 401.







































