

Академия наук СССР

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

На правах рукописи

АРИСТОВ

Виктор Юрьевич

ДВИЖЕНИЕ БОЛЬШЕУГЛОВЫХ ГРАНИЦ НАКЛОНА
В АЛЮМИНИИ

Специальность 01.04.07 - физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

К 220847

Научные руководители:

профессор, доктор технических наук
Ч.В.Копецкий

Старший научный сотрудник
кандидат технических наук
Л.С.Швиндлерман

Черноголовка - 1978

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5 стр.
Глава I. МИГРАЦИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН (Литературный обзор) . .	7
I.1. Основные представления о миграции границ зерен	7
I.2. Методы экспериментального изучения миграции одиночных границ зерен	8
I.3. Результаты исследования миграции одиночных границ	II
I.3.1. Влияние на миграцию межзеренной границы характеристик системы и самой границы: . .	II
а) Кристаллографические параметры	II
б) Движущая сила	13
в) Точечные дефекты кристалла	13
г) Дислокации и субграницы	16
I.3.2. Влияние внешней поверхности на миграцию границ	17
I.4. Атомные представления о миграции межзеренных границ в чистых металлах	18
а) Единичные переходы атомов	18
б) Групповые переходы атомов	23
I.5. Взаимодействие границ зерен с примесными атомами	25
а) Равновесная адсорбция примеси на межзеренных границах	25
б) Примесное торможение движущейся границы зерен	26
I.6. Постановка задачи	33
Глава II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН С ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ	35
II.1. Постановка задачи	36
II.2. Решение задачи в приближении почти симметричной канавки	41
II.3. Подвижность канавки термического травления при различных механизмах переноса атомов	45
II.3.1. Поверхностная диффузия	45
II.3.2. Диффузия через газовую фазу	48

П.3.3. Испарение атомов с поверхности	50 стр.
П.4. Движение границы, взаимодействующей с канавкой термического травления	51
П.5. Анализ некоторых экспериментальных результатов	53
Глава III. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	61
III.1. Корректность экспериментальных методов исследования движений границ зерен	61
III.2. Движение границы зерен при постоянной движущей силе процесса	62
III.3. Анализ используемой экспериментальной методики с точки зрения взаимодействия движущейся границы с дефектами кристаллического строения зерен	67
III.4. Зависимость скорости миграции границ зерен от движущей силы	72
III.5. Методика миграции границы зерен	73
III.5.1. Дискретный способ фиксации границы.	73
III.5.2. Непрерывное автоматическое слежение за положением движущейся границы	76
III.5.2а. Принцип непрерывного слежения за положением движущейся границы	76
III.5.2б. Рентгеновская установка для исследования кинетики движения внутренних границ раздела в кристаллических телах	78
III.5.3. Высокотемпературная камера	84
III.6. Приготовление плоских моно- и бикристаллов с большеугловыми границами определенного типа	86
III.7. Способы образования замкнутой полупетли границы	93
III.7.1. Создание полупетли в процессе выращивания бикристалла	93
III.7.2. Образование замкнутой полупетли в высокотемпературной приставке к оптическому микроскопу	95
III.8. Методы определения разориентировки зерен	97
III.8.1. Метод обратной Лауэ-съемки	97
III.8.2. Световой метод ориентирования моно- и бикристаллов	100
III.9. Анализ примесного состояния образцов	103
III.10. Измерение характеристик миграции	105
III.11. Погрешности измерения	107

Глава IV. ОРИЕНТАЦИОННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОДВИЖНОСТИ ГРАНИЦ НАКЛОНА В АЛЮМИНИИ	IIО стр.
IV.1. Результаты экспериментальных исследований подвижности границ наклона	IIО
а) Исследование ориентационной и температурной зависимостей подвижности границ наклона <III>	III
б) Исследование ориентационной и температурной зависимостей подвижности границ наклона <IIО>	II4
IV.2. Анализ ориентационных и температурных зависимостей подвижности границ наклона <100>, <III> и <IIО> в бикристаллах с точки зрения механизма движения границы	II6
IV.3. Связь подвижности границы со структурой	I3I
Глава V. ЭФФЕКТ ОТРЫВА ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН ОТ ОБЛАКА АДСОРБИРОВАННОЙ ПРИМЕСИ	I4I
ВЫВОДЫ	I56
ЛИТЕРАТУРА	I58

В В Е Д Е Н И Е

Создание материалов с заданными физическими, химическими и механическими свойствами ставит новые задачи перед физикой твердого тела, и, в частности, физикой металлов. Исследования в области физики твердого тела позволили по-новому оценить роль дефектов твердого тела. Многие свойства последнего определяются наличием дефектов: их природой и взаимодействием. Среди двумерных дефектов твердого тела важнейшими, видимо, являются большеугловые границы зерен. Ими определяются такие свойства материалов, как сверхпластичность, жаропрочность, коррозионная стойкость, а также течение технологически важных процессов: рекристаллизации, текстуробразования, диффузии и других.

В последние годы достигнут значительный успех в исследовании структуры /1-7/ и некоторых свойств большеугловых границ зерен /8-15/. Существенный вклад в теорию и экспериментальные исследования физики границ зерен внесен В.И.Архаровым, С.З.Бокштейном, Я.Е.Гегузиным, Г.Глейтером, С.С.Гореликом, Дж.Каном, К.Люкке, Д.Мак-Лином. Исследована структура и свойства специальных границ зерен, взаимодействие границ с примесью и другими дефектами. Развитие Оже-спектроскопии позволило получить ряд данных по адсорбции примеси на границах зерен в металлах.

Определенный успех достигнут в исследовании подвижности границ зерен. Многочисленные эксперименты по рекристаллизации позволили получить важные сведения о миграции большеугловых границ. Таких данных накопилось уже достаточно много, однако, эксперименты на поликристаллах уже не могут внести существенно нового в проблему подвижности границ в целом. Целый ряд физических экспериментов на границах зерен практически невозможно выполнить на

поликристаллах. К ним относятся исследования влияния структуры границ на такие свойства, как подвижность, диффузионная проницаемость, адсорбционная способность, зернограничное проскальзывание и целый ряд других. Можно сказать, что изучение свойств границ зерен как физического объекта стало возможным лишь на индивидуальных границах зерен.

Из вышесказанного вытекает актуальность постановки исследования кинетических характеристик границ и важнейшей из них - подвижности - в физически корректном эксперименте. В первой главе проводится анализ состояния вопроса о движении границ зерен. На его основе дана постановка задачи (см. стр.33) и показано в какой главе какая часть задачи решается. В конце каждой главы приводятся публикации, в которых нашло отражение содержание данной главы.

Глава I. МИГРАЦИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

(Литературный обзор)

I.I. Основные представления о миграции границ зерен

Предметом данного обзора является движение большеугловых границ зерен. Последние представляют собой переходные области (поверхности), разделяющие соседние кристаллиты, повернутые один относительно другого на достаточно большие углы (более 15°). Из-за большой величины угла разориентации описать структуру и свойства таких границ в рамках хорошо развитой дислокационной модели малоугловых границ не удалось, несмотря на значительные усилия в этом направлении /16,17/. Следует отметить, что достаточно полная теория большеугловых границ зерен в настоящее время отсутствует.

Важнейшим свойством границ зерен является способность перемещаться в кристалле. Эта способность и сам процесс миграции границ определяют как многие технологические процессы, важнейшим из которых является рекристаллизация, так и различные свойства поликристаллов, например, сверхпластичность.

Миграция на микроскопическом уровне представляет собой перемещение одного или группы атомов из положения, отвечающего кристаллографической решетке исчезающего кристаллита в положение решетки растущего кристаллита.

Основные факторы, определяющие процесс миграции: структура границы, природа движущей силы, взаимодействие с иными дефектами. Основными параметрами эксперимента по миграции являются: взаимная разориентировка зерен, пространственная ориентация границы, концентрация примеси и других дефектов, температура.

1.2. Методы экспериментального изучения

миграции ^{границ} одиночных зерен

Миграция границ зерен происходит при наличии определенной термодинамической движущей силы, связанной с уменьшением свободной энергии системы при перемещении границы. Движущая сила может быть связана с наличием разности по обе стороны границы поверхностной и объемной энергий (электрической, упругой, магнитной, энергии дефектов решетки) или с наличием потоков (теплового, электрического). Однако, фактически все сведения о движении индивидуальных границ зерен получены методами, использующими в качестве движущей силы: а) энергию дефектов, образовавшихся в результате пластической деформации, б) энергию линейчатой субструктуры затвердевания, в) энергию большеугловых границ зерен.

Движущая сила, обусловленная энергией дефектов, образовавшихся в результате пластической деформации металлов была исторически первой, использовавшейся для исследования миграции большеугловых границ зерен. Ее достоинства - большая величина и возможность регулирования в широких пределах. Недостатки - термическая нестабильность движущей силы и весьма грубая оценка ее величины. В /18/ движущей силой миграции большеугловых границ являлась полигонизованная структура, полученная в результате пластической деформации и последующего отжига.

Субструктура затвердевания имеет высокую стабильность в широком интервале температур и постоянство движущей силы. К недостаткам нужно отнести неточность в оценке величины движущей силы и невозможность изменения ее величины в широких пределах. Методику, в которой в качестве движущей силы использовалась энергия линейчатой субструктуры затвердевания, предложили и применили в ряде работ Ост и Раттер /19-24/.

Высокая стабильность энергии границы зерен и слабое изменение ее с температурой, возможность получения бикристаллических образцов с наперед заданными кристаллографическими параметрами и достаточно точного контролирования величины движущей силы — преимущества методов, в которых в качестве движущей силы процесса миграции используется свободная энергия самой границы. Их можно разделить на 3 группы. Величина движущей силы в каждой из них известна, но по мере миграции границы в одной она непрерывно уменьшается, в другой непрерывно увеличивается, а в третьей остается постоянной.

Схема миграции, отвечающая первой группе методов, представлена на рис. I-1 и была использована для исследования миграции большеугольных границ зерен в KCl , Cu , Zn , Al /25-29/. Движущая сила ΔF :

$$\Delta F = \frac{\sigma_b \cdot f(\alpha)}{a} \quad (I-1)$$

где σ_b — удельная свободная энергия границы, a — смещение линии выхода границы на торцевую поверхность, α — угол, образуемый исходной границей с торцевой поверхностью, $f(\alpha)$ — множитель, зависящий от того, уравнением какой поверхности аппроксимируется изогнутый участок границы.

Схема миграции, отвечающая второй группе методов, когда движущая сила непрерывно увеличивается в процессе миграции, была предложена Рашем и Ху (рис. I-2) и использовалась ими для исследования миграции границ зерен в бикристаллах алюминия /30,31/. Согласно этой схеме, граница зерен принимает стационарную форму и движется к вершине клина. Авторы /30,31/ наблюдали форму границы, которая хорошо аппроксимируется поверхностью круглого цилиндра (это согласуется с расчетом в /32,33/). Движущая сила

$$\Delta F = \frac{\sigma_b}{R} \quad (I-2)$$

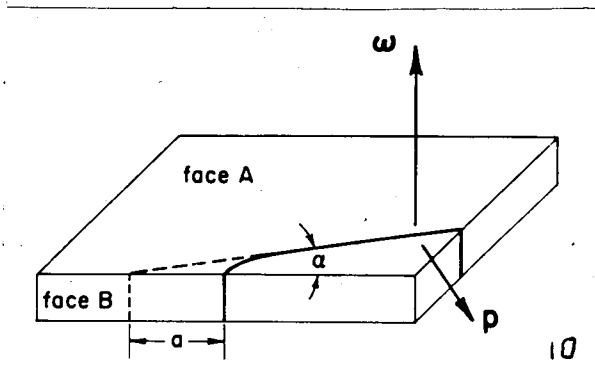


Рис. I-1. Схема миграции границы, которая до отжига была плоской и образовывала острый угол α с поверхностью В /26/; а - смещение линии выхода границы на торцевую поверхность В.

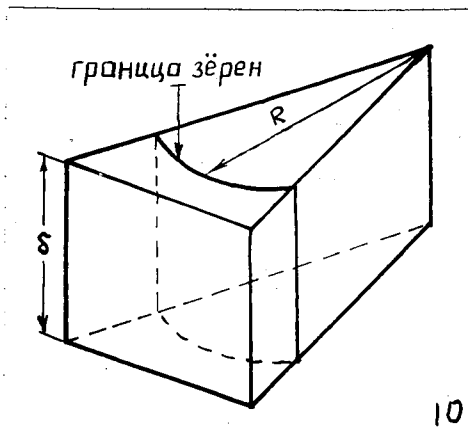


Рис. I-2. Схема миграции границы зерен в клиновидном бикристалле /30/. Граница представляет собой поверхность круглого цилиндра и движется к его оси.

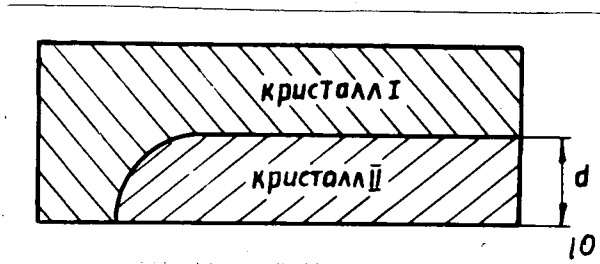


Рис. I-3. Схема миграции границы зерен по Дану /34/.

где R - расстояние от вершины клина до границы.

Преимущество описанных схем миграции - широкий интервал движущих сил.

Из литературных источников известна лишь одна схема, предложенная Даном /34/, в которой движущая сила остается постоянной в процессе миграции (рис. I-3). Единственная известная нам экспериментальная работа, выполненная согласно этой схеме, посвящена изучению движения границ наклона $\langle 110 \rangle$ в бикристаллах алюминия /35/. Движущая сила

$$\Delta F = \frac{\sigma_b}{d} \quad (I-3)$$

где d - расстояние между прямолинейным участком границы и торцевой поверхностью.

Основной недостаток всех описанных схем миграции - невозможность устранить влияние внешней поверхности (подробнее см. гл. III).

I.3. Результаты исследования миграции одиночных границ

На движение межзеренной границы влияют кристаллографические параметры, движущая сила, концентрация и вид растворимых примесей, наличие вакансий, дислокаций и субграниц, внешняя поверхность, а также наличие включений второй фазы. Поскольку данное исследование проведено на высокочистом алюминии, влияние последнего фактора на рассматривается.

I.3.I. Влияние на миграцию межзеренной границы характеристик системы и самой границы

а) Кристаллографические параметры

К кристаллографическим параметрам относятся ^{тип} границы, ось разворота зерен, величина угла разориентации, пространственная ориентация границы.

О влиянии первого фактора - типа границы можно только сказать, что границы чистого наклона (ось разориентации, общая для образующих ее зерен, лежит в плоскости границы) движутся быстрее границ чистого кручения (ось разворота зерен нормальна к плоскости границы) и границ смешанного типа. Эти сведения получены из анализа экспериментов по рекристаллизации /36/. Экспериментов по изучению кинетики границ кручения на бикристаллах не проводилось.

Зависимость характеристик миграции от оси разворота зерен не изучалась. В литературе имеются данные по миграции для отдельных осей, но сравнение их не приводится. Одна из причин заключается в отрывочности сведений даже для границ наклона, не говоря о границах кручения.

Влияние величины угла разориентации зерен на миграцию подробно изучено для границ наклона $\langle 100 \rangle$ /24, 37-40/ в двух ГЦК металлах и для границ наклона $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ /41/ в Г.К. (Ориентационные зависимости подвижностей границ кручения не изучались). Анализ этих экспериментов показал немонотонность зависимости характеристик миграции от угла разориентации зерен, причем соответствующие экстремумы этих зависимостей (максимумы подвижности, минимумы энергии активации) отвечают углам разориентации, известным в литературе как соотношения Кронберга - Вильсона /42/. Эти данные указывают на связь структуры границы и ее кинетических характеристик. В других работах /26, 30, 31, 43, 44/, к сожалению, исследовались только границы 3-х-4-х углов разориентации для отдельных осей разворота зерен. К работе с бикристаллами нужно подходить внимательно. Так, в /29/ авторы ошибочно считают движущийся участок границы смешанного типа границей наклона (рис. I-4).

О влиянии на подвижность пространственного положения границы при данном угле разориентации зерен имеются лишь качественные данные. Известно, что граница зерен, плоскость которой параллельна плотноупакованной плоскости одного из зерен, движется медленнее других границ наклона с той же разориентацией зерен. В 744/ приведены данные, подтверждающие эту зависимость в бикристаллах алюминия. Кроме того, там показано, что с ростом температуры эта разница в кинетике движения сглаживается.

б) Движущая сила

Для всех движущих сил, с которыми экспериментаторы до сих пор имели дело в опытах по миграции, справедливо соотношение $\Delta F \ll kT$, поэтому между скоростью мигрирующей границы и движущей силой процесса миграции следует ожидать линейной зависимости /34/. Большинство экспериментов по миграции границ зерен, выполненных на бикристаллах, например /26/, подтверждают это. Лишь в работах Раши и Ху /30,31/ была получена зависимость $V \sim (\Delta F)^n$, где

$n = 1,5 \pm 0,4$. Авторы пытались объяснить ее тормозящим влиянием растворимой примеси. Ниже (в разделе II) будет показано, что этот феномен может быть объяснен и количественно описан взаимодействием границы с внешней поверхностью образца. Таким образом, можно, видимо, считать, что скорость движения границы пропорциональна величине движущей силы (если условия проведения экспериментов таковы, что одновременно с изменением движущей силы не меняется структура, а следовательно, и подвижность границы).

в) Точечные дефекты кристалла

Влияние примеси на движение границы определяется концентрацией и видом примеси, температурой эксперимента, структурой границы, величиной движущей силы. Степень влияния зависит как от раз-

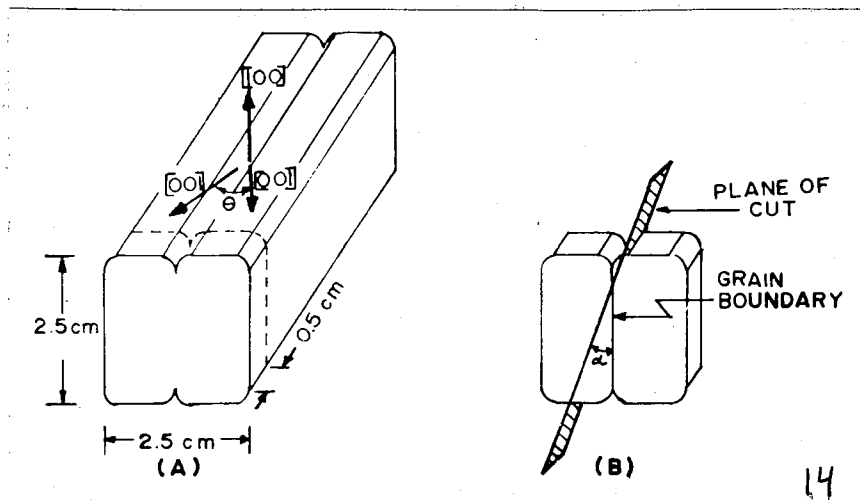


Рис. I-4. Схема миграции границы зерен в /29/. Чистая граница наклона (плоский участок) в процессах миграции приобретает компоненту кручения.

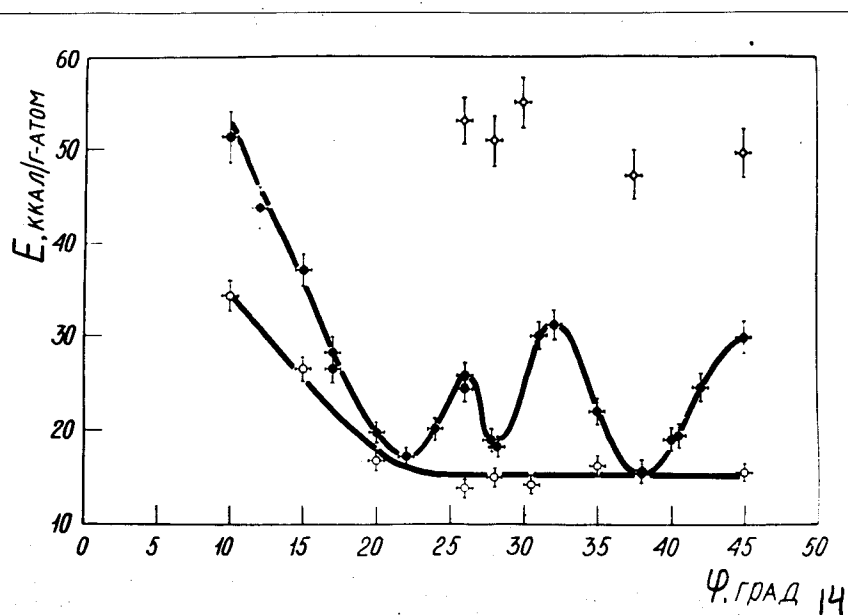


Рис. I-5. Ориентационная зависимость энергии активации миграции границ наклона $\langle 100 \rangle$ в алюминии различной чистоты /40/
 ○ - 99,99995 ат.% Al
 ● - 99,9992 -"
 ◇ - 99,98 -"

ности радиусов атомов растворителя и растворенного вещества, так и от различия в валентностях /45/. Примеси внедрения существенно-го влияния на миграцию не оказывают /46-47/.

Энергия активации, как и другие характеристики процесса миграции, существенно зависит от совершенства границы и от содержания растворимой примеси /38-40/ (рис. I-5). Подробные исследования этого влияния выполнены только для границ наклона $\langle 100 \rangle$ в алюминии /40/ и для границ наклона $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ в цинке /41/. В /31/ изучалось влияние добавок Mg в зонно очищенный алюминий, но исследованы всего 3 угла для оси $\langle 111 \rangle$.

Температура определяет скорость всех процессов переноса в твердом теле и величину адсорбции примесных атомов на границе. Экспериментально наблюдаемый эффект влияния температуры на миграцию границ зерен является суммой этих факторов. Влияние величины движущей силы на примесное торможение индивидуальных границ в широком интервале движущих сил не изучалось.

Рассматривая влияние примесей на кинетику миграции границ, необходимо остановиться на явлении, известном в литературе как эффект отрыва движущейся границы зерен от облака адсорбированной примеси. Он был предсказан в 1957 году теоретически /45/. В /48, 49/ изучалась скорость вторичной рекристаллизации алюминия в зависимости от концентрации меди и магния, а в /18/ - миграция границ зерен в прокатанных фольгах золота. Ускорение движения границ в некотором интервале концентрации примесей /48, 49/ и температуры /18/ объяснялась освобождением их от облака адсорбированной примеси.

Избыточные вакансии влияют на кинетику миграции границ, ускоряя движение /50-52/. Если концентрация вакансий в образце выше равновесной, то граница, видимо, является как их стоком, так и

проводником на внешнюю поверхность. При этом может разрыхляться ее структура (как говорят, увеличивается "пористость" границы) и, следовательно, меняться подвижность.

г) Дислокации и субграницы

Механизм взаимодействия решеточных дислокаций с большеугловыми границами зерен весьма сложен. При анализе влияния этих дислокаций на движение границ можно выделить несколько аспектов.

Во-первых, при разной плотности дислокаций по обе стороны границы возникает движущая сила:

$$\Delta F_{\text{дисл}} = \tau (n_2 - n_1) \quad (I-4)$$

где n_1 и n_2 - плотность дислокаций в I-ом и 2-ом зерне, соответственно, τ - линейное натяжение дислокации. Ее необходимо учитывать для правильной интерпретации получаемых экспериментальных результатов.

Во-вторых, дислокации, поглощаясь движущейся границей, могут обогащать ее примесными атомами и вакансиями. Этот аспект проблемы до сих пор, насколько известно, не рассматривался.

В-третьих, вследствие адсорбции на границах дислокаций решетки /53/, в границе образуются два типа дефектов, приводящие к изменению ее структуры: зернограницные дислокации (с вектором смещения, параллельным плоскости границы) и ступеньки. Такое изменение в структуре границы может влиять на ее подвижность. Так, стабилизированная высокотемпературным отжигом граница зерен в бикристаллах серебра при малых деформациях движется не в сторону максимальной деформации, а к центру кривизны /54/. Автор /54/ считает, что деформация в данном случае является фактором, увеличивающим подвижность границы за счет изменения ее структуры при адсорбции образовавшихся при пластической деформации дефектов ре-

петки. Однако стабилизация границы могла быть вызвана канавкой термического травления. Деформация, увеличивая общую поверхность образца, может устранять этот тормозящий фактор.

1.3.2. Влияние внешней поверхности на миграцию границ

Наличие разности поверхностных энергий $\Delta\sigma_s$ в связи с разной кристаллографической ориентацией зерен, разделенных границей, может являться источником движущей силы миграции ΔF_s /56/, либо добавкой к основной движущей силе, увеличивая или уменьшая последнюю. Это влияние необходимо учитывать, особенно при работе с тонкими образцами, т.к.:

$$\Delta F_s = \frac{2\Delta\sigma_s}{\delta} \quad (1-5)$$

где δ - толщина образца.

Наличие шероховатостей поверхности может тормозить границу, поскольку преодоление их связано с изменением площади поверхности самой границы.

Когда температура достаточно высока, чтобы скорость переноса атомов металла была заметной, по линии выхода границы на внешнюю поверхность образца образуется канавка термического травления. При этом граница или увлекает канавку за собой, или практически полностью останавливается из-за низкой подвижности канавки, или отрывается от нее. Такое торможение наблюдалось на достаточно тонких объектах и при малых движущих силах. Некоторые авторы объясняют торможение в тонких образцах быстрым освобождением объема и границы от избыточных вакансий. Но анализ показал, что основной причиной замедления границы в тонких образцах являются все-таки канавки термического травления /56/. Более подробно это взаимодействие будет обсуждаться ниже (см. гл. II).

I.4. Атомные представления о миграции

межзеренных границ в чистых металлах

Основой теоретических представлений о движении границ зерен в чистых веществах является теория абсолютных скоростей реакций. Считается, что движение границы зерен может происходить либо путем единичных переходов атомов, либо перемещением целых атомных групп со стороны исчезающего зерна на сторону растущего.

а) Единичные переходы атомов

Теория миграции границ зерен путем единичных переходов атомов, основанная на теории абсолютных скоростей реакций дана в /34,57,58/. Показано, что при $\Delta F \ll kT$, выражение для скорости V миграции границы выглядит следующим образом:

$$V = b\nu \frac{\Delta F}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad (I-6)$$

где ΔF^* - свободная энергия активации единичного перехода, ΔF - движущая сила процесса миграции, ν - частота колебаний атомов в решетках растущего и исчезающего зерен (считается, что ν - одинакова для обоих зерен), b - средняя величина нормального смещения границы в результате перехода одного атома (обычно принимается, что b - межатомное расстояние).

Дальнейшее развитие теории единичных переходов было связано с детализацией процесса преодоления энергетического барьера. Основная идея состоит в условном разделении потока атомов из I-го во 2-ое зерно на поток из I-го зерна в границу, поток в самой границе и поток из границы во второе зерно. Хейснер с сотрудниками предложили модель, в которой общая кинетика явления описывается как результат трех термически активируемых процессов /59/ (рис.I-6). В этой модели скорость миграции V :

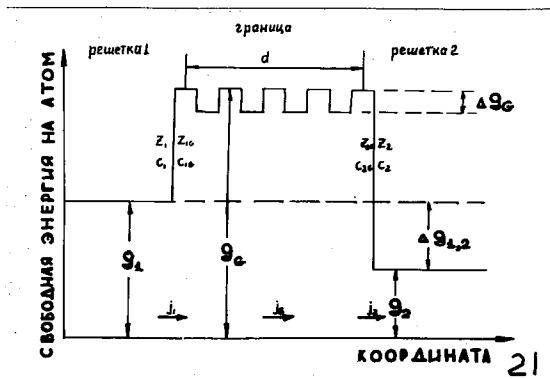


Рис. I-6. Изменение свободной энергии атома в области границы зерен (детализация процесса перехода по Хойснеру с сотр. /59/), d - ширина границы.

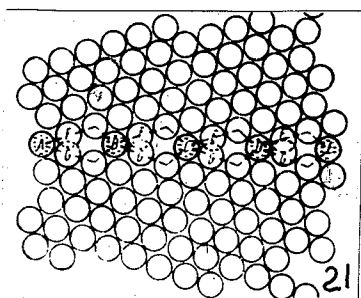


Рис. I-7. Структура 38° границы наклона $\langle III \rangle$ (модель мест совпадений) /63/.

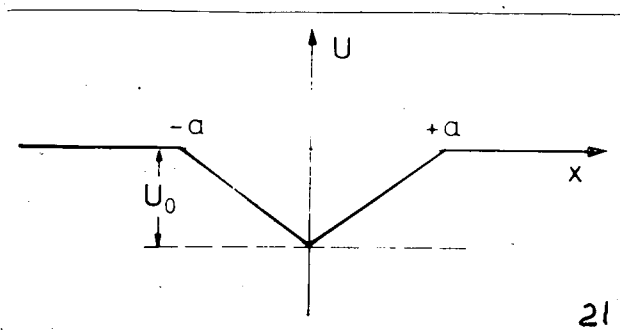


Рис. I-8. Потенциал атома в границе зерен /78, 80, 81/.

$$V = \frac{b^3}{d} \gamma C_G C_{1G} \frac{Z_1}{C_1} \frac{\frac{\Delta g_{1,2}}{kT} - \frac{Z_2}{C_2} \frac{C_1}{Z_1} \frac{C_{2G}}{C_{1G}} + 1}{1 + \frac{b}{d} C_G \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right)} \exp \left[- \frac{g_G - g_2}{kT} \right] \quad (I-7)$$

где Z_1, Z_2 - число атомов на 1 см^2 в I-ом и во 2-ом зерне соответственно, C_1, C_{1G}, C_2, C_{2G} - число вакантных мест на 1 см^2 в контактирующей плоскости, в объеме и в границе для I-го и 2-го зерна, соответственно, $C_G = \frac{C_{1G} + C_{2G}}{2}$, g_G, g_1, g_2 - удельная свободная энергия атома в границе, первом и втором зерне, соответственно.

Эта теория позволяет качественно описать общее поведение границы, но она не дает возможности *a priori* определить ни энергию активации, ни предэкспоненциальный фактор, ни влияние ориентационных соотношений. Для устранения этих недостатков необходимо микроскопическое описание процесса миграции, основанное на сведениях о структуре границы.

Попытка подобного рода была сделана Гляйтером [16, 60, 61] на основании электронно-микроскопических наблюдений за движущейся границей. Были зафиксированы движущиеся спирали роста. Это позволило предположить, что поверхность каждого из зерен, образующих границу, ограничена плотноупакованными плоскостями. Элементарный акт миграции осуществляется в несколько этапов и подобен испарению атомов с уступов одного зерна в границу, далее - диффузии атомов в "газе" границы, и конденсации на уступах другого зерна. В [16] приводится следующее выражение для скорости миграции границы.

$$V = \frac{\gamma V_0}{d b} \left[\frac{\Delta F}{kT} \right] \left[\frac{1}{1 + \frac{b}{d} \left(\frac{1}{f} + \frac{1}{f_0} \right)} \right] \exp \left[- \frac{\Delta G}{kT} \right] \quad (I-8)$$

где b - ближайшее расстояние между двумя атомами в совершенной решетке, d - ширина границы, V_0 - атомный объем, f и f_0 - неко-

торые функции плотности ступенек на кристаллических поверхностях, местом стыка которых является граница зерен, ΔG - свободная энергия (Гиббса) активации миграции границы. При этом $\Delta G = \Delta G_k + \Delta G_s + \Delta G_d - \Delta G_e - \Delta G_o$, где ΔG_k - изменение свободной энергии атома при переходе его из излома на ступеньку, ΔG_s - изменение свободной энергии атома при переходе его со ступеньки на поверхность зерна, ΔG_d - изменение свободной энергии атома при переходе его из положения на поверхности в границу, ΔG_e и ΔG_o - свободная энергия активации диффузии вдоль ступеньки и по поверхности границы, соответственно.

Таким образом, качественно можно объяснить влияние на миграцию концентрации вакансий. Выступы на границе могут представлять собой спирали, которые наблюдали Баллуфи и др. /62/ в золоте.

Сейчас можно однозначно утверждать, что граница представляет собой узкую зону (ширина ее $B \approx 2b$, где b - межатомное расстояние). Рис. I-7 иллюстрирует 38° границу наклона $\langle III \rangle$, (модель мест совпадения) /63/. Модель Хейснера, в которой граница предполагается широкой, не может, видимо, правильно объяснять движение границы зерен. В модели Глейтера существенно то, что отдельные атомы могут свободно диффундировать по поверхности и как бы в газовой фазе от уступа к уступу. Это невозможно в плотноупакованной (рис. I-7) границе зерен.

В модели Ли /64, 65/ (граница состоит из дислокаций, ядра которых начинают перекрываться с 37°) миграция осуществляется диффузией атомов по поверхности ядер дислокаций. При этом скорость границы:

$$V = V_o \frac{2}{\pi} \arcsin \left(\frac{2\pi\tau_o}{b} \sin \frac{\Theta}{2} \right) \quad (I-9)$$

где Θ - угол разориентировки зерен, V_o - скорость миграции симметричной границы с таким углом разориентировки зерен, при

котором дислокационные ядра соприкасаются, b - вектор Бюргерса дислокации, r_0 - радиус ядра дислокации. Это была первая попытка связать миграцию со структурой границы. Сейчас ясно, что такая модель может работать, видимо, в переходной области между малоугловыми и большеугловыми границами.

Можно сказать, что теории единичных переходов дают следующее выражение для скорости миграции границы:

$$V = \gamma b \Phi \frac{\Delta F}{kT} \exp \frac{\Delta S}{k} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (I-10)$$

где b - межатомное расстояние, γ - эффективная частота колебаний атомов, ΔF - движущая сила (энергия на 1 атом), ΔS и E - соответственно энтропия и энергия активации, Φ - функция (< 1), которая зависит в основном от допущений относительно модели переноса и, следовательно, структуры системы зерна - 1 - граница зерен - зерно 2. Выражение (I-10) может быть записано:

$$V = A \Delta F \quad (I-11)$$

где A - подвижность, не зависящая от ΔF .

Эту формулу используют при анализе экспериментальных результатов.

Температурная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса:

$$V = V_0 \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (I-12)$$

По-видимому, это уравнение справедливо, при условии, что структурные характеристики слабо меняются с температурой.

В настоящее время невозможно "из первых принципов" рассчитать величину E в уравнении (I-10). Однако правильность характера температурной зависимости (I-12) неоднократно подтверждалась экспериментами,

Считается, что единичные переходы атомов при миграции носят диффузионный характер. Поскольку коэффициент самодиффузии

$$D_m = D_{m_0} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) = \nu b^2 \exp \frac{\Delta S}{k} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (I-13)$$

скорость границ зерен можно записать; как:

$$V = \frac{D_m}{b} \cdot \frac{\Delta F}{kT} \varphi = \frac{D_{m_0}}{b} \cdot \frac{\Delta F}{kT} \Phi \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (I-14)$$

Основания для отождествления энергии активации миграции с энергией активации зернограницной диффузии, на наш взгляд, нет. Тем не менее близость значений этих величин является для некоторых авторов критерием корректности эксперимента /66/.

б) Групповые переходы атомов

Мысль о возможности миграции путем переходов групп атомов через границу впервые была высказана Моттом /67/. Он основывался на представлениях о "жидкой границе" и предполагал, что элементарный акт миграции состоит в плавлении группы из n атомов одного зерна и кристаллизации такой же группы на другом зерне.

Принимая

$$E = nL; \quad \Delta S = \frac{nL}{T_m} \quad (I-15)$$

где L - скрытая теплота плавления (на один атом), T_m - температура плавления кристалла, скорость границы зерен можно записать:

$$V = \frac{\nu b}{kT} n \Delta F \exp\left(\frac{nL}{kT_m}\right) \exp\left(\frac{nL}{kT}\right) \quad (I-16)$$

Основными особенностями теории групповых переходов являются высокие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении скорости. Это обусловлено одновременным переходом нескольких атомов, для чего необходима большая энергетическая

флуктуация. В тех случаях, когда теория Мотта дает удовлетворительное согласие с опытом в величине энергии активации, теоретическое значение предэкспоненциального множителя превышает экспериментальное на 3-4 порядка. В /68-70/ делается попытка устранить это расхождение.

Смолуховский /71/ модернизировал теорию Мотта с целью объяснения ориентационной зависимости миграции границ. Он определил энергию разупорядочения Γ атомов через поверхностную энергию границы (тем самым косвенно учитывалась структура границы).

Авторы /37-40/ отмечают, что естественно представить движение границы путем зарождения и распространения выступов на границе, аналогичных ступенькам на дислокациях. На основе термодинамической теории Гиббса-Томсона авторы рассчитывают тонкую структуру границы (систему выступов и впадин). Миграция границы осуществляется трансформацией выступа (впадины) в плоский участок с дальнейшим переходом во впадину (выступ). Наименее обоснованным допущением модели является, по-видимому, отождествление разности радиусов эквимолярной поверхности и поверхности натяжения с кристаллографической шириной границы.

Подведем итог теориям миграции границ в чистых металлах. Теория Мотта была создана для объяснения расхождений между экспериментальными данными по рекристаллизации и теорией единичных переходов атомов (диффузионными представлениями о миграции границ). В дальнейшем оказалось, что эксперименты, о которых шла речь, выполнены на недостаточно чистых веществах. К середине 60-х годов стало общепринятым представление о миграции большеугловых границ как процессе, определяемом единичными переходами атомов. Но в настоящее время вопрос о механизме миграции вновь подлежит обсуждению. Как показано в /72,73/, зернограничная гетеродиффузия

зависит от структуры границы. Видимо, аналогичная картина имеет место и для самодиффузии. Кроме того, близость энергии активации миграции к энергии активации самодиффузии может быть и в случае инициированных групповых переходов атомов. Поэтому близость значений энергии активации миграции к половине энергии активации объемной самодиффузии (оценка для зернограницной самодиффузии /66/ не является доказательством единичных переходов.

Ряд экспериментов дали результаты, трудно объяснимые теорией миграции путем единичных переходов /74, 75/. Так, в /74/ показано, что измеренная скорость миграции в некоторых случаях выше максимальной, вытекающей из модели единичных переходов.

В некоторых случаях можно описать миграцию границы с помощью скольжения дислокаций. Сакедон /76/ таким образом объяснил рекристаллизацию в фольгах золота. Кроме того, рост двойников (которые, как известно, отделены от матрицы большеугловыми границами), может описываться распространением двойникующих дислокаций. Т.о. вопрос о механизме миграции большеугловых границ зерен в металлах остается открытым.

I.5. Взаимодействие границ зерен с примесными атомами

а) Равновесная адсорбция примеси на межзеренных границах

Граница зерен, как и любая поверхность раздела, обладает способностью адсорбировать примесные атомы из объема. В последнее десятилетие к исследованиям адсорбции примесей на границах зерен применяются такие методы, как Оже-электронная спектроскопия, полевая ионная микроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов /77/85/. Это вплотную подвело к возможности получения количественной информации о распределении примеси вблизи границы

зерен. Эксперименты с помощью Оже-спектроскопии показали, что адсорбционная зона имеет ширину менее 5 межатомных расстояний. Эта цифра может быть несколько завышена из-за ряда методических факторов. Результаты исследований с помощью ионной полевой микроскопии дают основание считать, что адсорбционная зона составляет 2-3 межатомных расстояния. Эта данные, относятся к усредненной сегрегации, т.к. до сих пор все эксперименты выполнялись на поликристаллических материалах.

Параметром, характеризующим склонность примесей к сегрегации на границах, является коэффициент обогащения $\beta = \frac{C_v}{C}$, где C_v и C - концентрации примесей в границе и матрице соответственно. Его величина, согласно экспериментальным исследованиям, может меняться в интервале $1 \div 10^4$. Большинство экспериментов показывает, что адсорбция на границе не превышает одного эквивалентного монослоя примеси (исключением является работа /82/, где обнаружено, что адсорбция Sn на границах зерен в железе составляет 2,6 эквивалентного монослоя).

Теоретический аспект адсорбции примеси на внутренних границах раздела подробно рассмотрен в /86/.

б) Примесное торможение движущейся границы зерен

Многие свойства, которые, как ранее полагали, присущи границам как таковым, на самом деле обязаны наличию примеси. Подвижность границы, вероятно, наиболее чувствительна к присутствию в образце примесных атомов.

Первая теория, количественно описавшая эффект примесного торможения границы, принадлежит Локке и Детерту /45/. Основная идея состоит в том, что граница, являясь для атомов примеси потенциальной ямой, при миграции увлекает их за собой. Если при

этом подвижность границы лимитируется диффузионной подвижностью примеси, то скорость границы

$$V = \frac{\Delta F \cdot D(\infty)}{kT \cdot \Gamma} \quad (I-17)$$

где $D(\infty)$ - коэффициент диффузии примеси в объеме образца вдали от границы, Γ - количество атомов примеси, адсорбированных границей. В частном случае разбавленных растворов приходим к выражению Локке-Детерта:

$$V = \frac{V_0}{C} \exp\left(-\frac{Q + U_0}{kT}\right) \quad (I-18)$$

где Q - энергия активации объемной гетеродиффузии примесного атома, U_0 - энергия взаимодействия атома примеси с границей зерен, C - концентрация примеси в объеме образца.

Оценка величины U_0 может быть сделана в рамках предположения /58,87/ об упругом взаимодействии примесного атома с решеткой или исходя из представления об аналогии между структурой границы зерен и жидкостью /87/. Подобные расчеты могут в лучшем случае дать порядок величины U_0 .

Достоинством теории Локке-Детерта является физическая ясность и малое количество параметров. Однако согласие экспериментальных данных с теорией наблюдается далеко не всегда /88/.

Недостатки теории Локке-Детерта мы видим в следующем:

а) Считается, что все атомы примеси взаимодействуют с границей с одинаковой силой.

б) Рассматривая модель узкой границы, нельзя считать, что примесные атомы, увлекаемые границей, диффундируют позади нее через неискаженную матрицу.

в) Теория Локке-Детерта не рассматривает влияния примеси на миграцию при $U_0 < 0$. Однако очевидно, что движение через кристалл области пониженной концентрации примесей связано с

диффузией и приводит к торможению границы зерен.

Дальнейшее развитие теории примесного торможения получили в работах Кана /89/ и Люкке и Штюве /87,90/, где поставлена и решена для ряда частных случаев задача диффузного ^{ион} распределения примеси, движущейся вслед за границей. Энергия связи атома примеси с границей, коэффициент диффузии примеси, а также концентрация примесных атомов считаются непрерывными функциями от расстояния до середины границы, поэтому такие теории получили название континуального приближения.

В этом приближении примесное торможение дается формулой

$$P_L = N \int_{-\infty}^{\infty} C(x) \frac{du}{dx} dx \quad (I-19)$$

где N - число атомов в единице объема, $C(x)$ - атомная концентрация примеси как непрерывная функция расстояния x до границы, $\frac{du}{dx}$ - сила, с которой атом примеси действует на границу, если он находится на расстоянии x от ее середины.

Распределение $C(x)$ дается решением диффузионной задачи. В приближении разбавленных растворов и в предположении, что $U(x)$ представляет собой простой потенциал (см. рис. I-8), а коэффициент диффузии $D(x) = D = const$, получаем в результате интерполяции кубическое уравнение /90/:

$$y^3 - y^2 + \frac{1 + \bar{p}}{\bar{\sigma}^2} y - \frac{1}{\bar{\sigma}^2} = 0 \quad (I-20)$$

где $y = \frac{V}{A \Delta F} = \frac{V}{V_F}$; $\bar{\sigma} = K \frac{D_m}{D} \frac{b^3 \Delta F}{U_0}$ - приведенная

движущая сила, $\bar{p} = 2K^2 \frac{D_m}{D} \cdot C$ - приведенная концентрация, истинная подвижность границы, следовательно, $A \Delta F$ - скорость "чистой" границы V_F , а

$$K = \left[\frac{kT}{U_0} \left(\exp \left\{ \frac{U_0}{kT} \right\} - \exp \left\{ -\frac{U_0}{kT} \right\} - 2 \frac{U_0}{kT} \right) \right]^{1/2} \quad (I-21)$$

Существует два предельных случая движения границы в системе с примесью, когда выводы континуальной теории приобретают физическую наглядность. Первый отвечает ситуации, когда скорость границы много больше скорости, которую получил бы примесный атом при действии на него максимально возможной силы со стороны границы:

$$V \gg \frac{D}{kT} \left(\frac{dU}{dx} \right)_{\max} \quad (I-22)$$

что соответствует $y = 1 - \varepsilon$, $\varepsilon \ll 1$

Тогда

$$V = A \left(\Delta F - \frac{\bar{\gamma}}{V} \right), \quad (I-23)$$

где

$$\bar{\gamma} = \frac{C_0}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{dU}{dx} \right)^2 \cdot D \cdot dx \quad (I-24)$$

Решение уравнения (I-23) дает

$$V \approx A \Delta F \left(1 - \frac{\bar{\gamma}}{A \Delta F^2} \right) \approx A \Delta F \quad (I-25)$$

или

$$y = 1 - \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}^2 + 1} \quad (I-26)$$

Уравнения (I-25), (I-26) показывают зависимость скорости движения границы после десорбции основной массы примеси.

Второй параллельный случай - предел малых скоростей - отвечает условию

$$\frac{1}{V} > \int_{-\Lambda}^{\Lambda} \frac{dx}{D(x)} \quad (I-27)$$

где Λ - расстояние от границы, на котором значение коэффициента диффузии $D(x)$ становится практически равным объемному коэффициенту диффузии $D(\infty)$. Введем некий усредненный коэффициент диффузии D_{cp} :

$$\frac{2\Lambda}{D_{cp}} = \int_{-\Lambda}^{\Lambda} \frac{dx}{D(x)} \quad (I-28)$$

Тогда $V_{\text{дифф.}} = \frac{D_{\text{ср}}}{\Lambda}$ — скорость установления концентрационного равновесия диффузионным путем вблизи границы. Таким образом, условие (I-27) означает, что в процессе движения границы вблизи нее успевает установиться равновесное распределение примеси: $V_{\text{дифф.}} > V$

Скорость движения границы в этом случае

$$V = \frac{A \Delta F}{1 + A \beta} \quad (\text{I-29})$$

где

$$\beta = 4 c_0 k T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{sh}^2(u(x)/2kT)}{D(x)} dx \quad (\text{I-30})$$

В приближении потенциала, представленного из рис. I-8

$$V = \frac{A \Delta F}{1 + \frac{A c_0 k T \exp(u_0/kT)}{D_{\text{ср}}}} = \frac{\Delta F D_{\text{ср}}}{k T c_0 \exp(u_0/kT)} \quad (\text{I-31})$$

что совпадает с результатами теории Люкке-Детерта.

Уже в теории Люкке-Детерта было показано, что при некоторой скорости границы облако адсорбированной примеси может оторваться от межзеренной границы. В рамках теории Люкке-Детерта все атомы должны оторваться от границы одновременно. Развитие теории привело к углублению представлений об отрыве границы от примесной атмосферы. В частности, из кубического уравнения (I-20) следует, что при $\bar{\rho} > 8$ существует 3 решения этого уравнения. Фактически могут быть реализованы только два из них — наибольшее и наименьшее. Первое соответствует границе, свободной от примеси, второе — движущейся вместе с примесью. Эта ситуация, видимо, соответствует отрыву, предсказанному Люкке и Детертом, а наличие неоднозначной зависимости скорости от движущей силы может привести к ряду новых эффектов.

Теории Ликке-Штюве и Кана лишены многих недостатков теории Ликке-Детерта. Например, они утверждают, что при больших скоростях движения основной вклад в торможение вносят быстродиффундирующие атомы, что согласуется с экспериментами Оста и Раттера /23/. Однако обоснованность основных предположений, на которых базируется вся теория, вызывает сомнения.

Во-первых, предположение о том, что $C(x)$, $U(x)$ и $D(x)$ являются непрерывными функциями x , было бы естественным, если бы область существенного изменения этих величин измерялась многими межатомными расстояниями, а это противоречит общепринятой концепции узкой границы. Поэтому в более совершенной теории /90,91/ дискретное изменение концентрации и энергии от одной атомной плоскости к другой не редуцировано в уравнении диффузии. Отметим, что попытка Хилерта и Сандмана /92/ учесть атомистическое строение границы путем замены потенциала более сложным не отражает, по-видимому, физической сущности процесса.

Во-вторых, условие, что раствор является разбавленным, может не выполняться в области границы даже при очень малых концентрациях примеси в объеме. Например, если $U_0 > 0,3 \text{ eV}$, то для $C_0 \approx 10^{-3}$ и $T = 500^\circ$ концентрация в границе ~ 1 . Поэтому пользоваться моделью разбавленных растворов нельзя, и выражение для химического потенциала надо записывать, исходя не из статистики Больцмана, а используя статистику Ферми-Дирака /87/.

В-третьих, трактовка границы как потенциальной ямы для примеси справедлива не всегда. В /93/ показано, что адсорбированные границей зерна атомы примеси должны активно взаимодействовать друг с другом. Это привело авторов /40/ к концепции границы как зоны взаимодействия атомов матрицы и примеси. Такая трактовка дает возможность распространения ее на не концентрированные растворы.

В-четвертых, коэффициент диффузии примеси существенно различен в зоне границы и в объеме кристалла. Аппроксимация функции $D(x)$ константой /92/ может существенно исказить результаты расчета. Когда торможение максимально, атомы примеси концентрируются в той области кристалла, где коэффициент диффузии выше. Поэтому примесное торможение, рассчитанное с переменным $D(x)$ всегда меньше, чем с некоторым постоянным (усредненным) коэффициентом диффузии. Подобное явление рассматривается в /94/ с позиций осмотического эффекта в твердых телах.

В-пятых, как указал Темкин /95,96/, условие непрерывности концентрации примеси при $x=0$ физически не обосновано. Его модель учитывает связь скорости с концентрациями подобно тому, как при анализе движения границы раздела различных фаз.

В-шестых, движение плоской границы рассматривалось как целое и не учитывались флуктуационный характер перемещения границы и локальное изменение ее формы при встрече с "препятствиями". Поэтому по теории Люкке-Штюве и Кана, неподвижные атомы примеси не тормозят границы. Учет отмеченных обстоятельств приводит к тому, что и при бездиффузионном процессе распределение примеси относительно границы неоднородно, т.к. граница изгибается. Этот эффект описан ранее применительно к бездиффузионным фазовым превращениям /97,98/.

Движение адсорбированной примеси с границей, вероятно, не единственный механизм, ответственный за примесное торможение. Сегрегация примеси на границе зерен может существенно изменить ее структуру и, следовательно, подвижность. Такую мысль в терминах "рыхлости" границы развивал Ли /64,65/. Рой и Бауэр /99/ показали, что плоская форма движущейся границы действительно становится нестабильной в некотором интервале скоростей: малые флук-

туации формы границы приводят к возникновению неоднородного распределения примеси в связи с облегченной диффузией в плоскости границы.

Среди различных эффектов примесного торможения особое место занимает эффект отрыва примеси от границы. Это, образно говоря, как бы сначок в мир абсолютно чистых веществ, мир, пока еще недоступный нам экспериментально.

1.6. Постановка задачи

Анализ состояния вопроса о движении границ зерен, приведенный в литературном обзоре, показал, что несмотря на интенсивно развивающиеся исследования в области миграции границ и взаимодействия их с примесными атомами, целый ряд важных вопросов данной проблемы остается практически неизученным. К ним относятся связь подвижности границы с ее структурой, механизм движения большеугловой границы зерен, термодинамические и кинетические характеристики процесса взаимодействия движущейся границы зерен с примесными атомами.

Развитие этих вопросов можно ожидать в результате проведения исследований на индивидуальных границах с заданными кристаллографическими и термодинамическими характеристиками, в образцах с определенной, а при необходимости и исключительно низкой концентрации растворимой примеси. Особо следует выделить необходимость разработки метода непрерывной фиксации положения движущейся границы, примененного к различным исследуемым кристаллическим материалам. Выяснение механизма подвижности границ зерен естественно связано с изучением структурной зависимости подвижности границ (основная цель исследования) и сопоставлением с характеристиками переноса — диффузией по объему и границам зерен.

Изучение взаимодействия движущейся границы зерен с примесными атомами, проведенное традиционным путем, требует постановки большого количества экспериментов и не гарантирует возможность определения термодинамических и кинетических характеристик взаимодействия примеси с границей. Значительно более перспективен, на наш взгляд, путь изучения этих характеристик в "критической ситуации" — при помощи эффекта отрыва движущейся границы от примеси. Решение указанных вопросов и было целью настоящей работы.

Эти вопросы решались в следующей последовательности.

Во второй главе дан теоретический анализ взаимодействия движущейся границы зерен с внешней поверхностью кристалла.

Третья глава посвящена методическим основам изучения подвижности индивидуальных границ зерен. Излагается использованная в работе методика миграции. Описан принцип непрерывного слежения за движением внутренних границ раздела в кристаллических твердых телах и созданная на основе его установка для изучения движения границ зерен.

В четвертой главе приведены результаты исследования ориентационной и температурной зависимостей подвижности и ее параметров для границ наклона $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ в алюминии, на основе которых дан анализ механизма движения границ.

В пятой главе приводятся результаты исследования эффекта отрыва движущейся границы зерен от облака адсорбированной примеси.

Глава II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН С ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Теоретической основой анализа процесса миграции границ является теория абсолютных скоростей реакций, из которой, как показано в гл. I, следует линейная зависимость скорости миграции от движущей силы. Это дает основание вводить подвижность границы A_B как:

$$V = A_B \Delta F \quad (II-1)$$

где V — скорость движения границы, а ΔF — термодинамическая движущая сила. В ряде работ по миграции границ наблюдались, однако, отклонения от указанной зависимости [30, 31, 100, 101]. Так, в [30] экспериментально получена зависимость $V \sim (\Delta F)^n$, где $n = 1,524$. Обнаруженное резкое изменение подвижности границы в узком интервале температур [100] и скачкообразное движение границы [101] — другие примеры нарушения зависимости (II-1).

Мы полагаем, что в настоящее время нет достаточных оснований для отказа от использования теории абсолютных скоростей реакций при анализе движения границ зерен в твердых телах. Большинство полученных экспериментальных результатов удовлетворительно описывается в рамках этой теории, а наблюдаемые отклонения, вероятно, можно объяснить взаимодействием движущейся границы с дефектами кристаллической решетки. Например, фиксируемое в тонких образцах замедление границы, авторы [50] объясняют обеднением объема и границы вакансиями. В [51] наблюдали отсутствие роста зерен в пленках золота толщиной 1500 Å и тоже объясняли это явление уменьшением количества вакансий в объеме и границе зерен, полагая, что в тонком образце они имеют возможность непосредственно выйти из объема и границы на внешнюю поверхность.

Однако, как показал Маллинс /102-105/, внешняя поверхность также может быть источником возмущения движения границы. А анализ /56/ опытов по рекристаллизации тонких пленок тугоплавких металлов убеждает в том, что внешняя поверхность является главной причиной наблюдаемого в тонких образцах торможения границы.

Выше сказанное и то обстоятельство, что положение мигрирующей границы во всех экспериментах фиксируют по линии выхода ее на внешнюю поверхность, демонстрируют то большое значение, которое имеет изучение взаимодействия граница зерен - внешняя поверхность.

В гл. I показано, что внешняя поверхность может влиять на движение границы из-за разности поверхностных натяжений $\Delta\sigma_g$ зерен, разделенных исследуемой границей, наличия шероховатости внешней поверхности и за счет образования канавок термического травления. Первые два фактора могут быть устранены специальными методическими приемами. В данной главе проводится теоретический анализ взаимодействия движущейся границы зерен с канавкой термического травления, образующейся по линии выхода границы на внешнюю поверхность образца.

II.1. Постановка задачи

Уравнение движения однородной изотропной границы

$$\dot{H} = A_v \left\{ \Delta F + \sigma_v H'' [1 + (H')^2]^{-3/2} \right\} [1 + (H')^2]^{1/2} \quad (\text{II-2})$$

где $H(\xi, t)$, $\xi \in [-\frac{\delta}{2}, \frac{\delta}{2}]$ - функция, описывающая профиль границы (δ - толщина образца, см. рис. II-1), σ_v - свободная энергия единицы поверхности границы. Точкой обозначено дифференцирование по времени, штрихом - по координате. Когда форма границы мало отличается от плоской, $(H')^2 \ll 1$, уравнение (II-2) упрощается:

$$\dot{H} = A_B [\Delta F + \sigma_B H''] \quad (\Pi-3)$$

Одно из граничных условий к этому уравнению диктуется соображениями симметрии:

$$H\left(-\frac{\delta}{2}, t\right) = H\left(\frac{\delta}{2}, t\right) \quad (\Pi-4)$$

Второе условие - условие совпадения вершины канавки и крайних точек границы:

$$V = \dot{H}\left(-\frac{\delta}{2}, t\right) + UH'\left(-\frac{\delta}{2}, t\right) \quad (\Pi-5)$$

где V - горизонтальная, а U - вертикальная составляющая скорости вершины канавки (рис. $\Pi-2$).

Для определения скоростей V и U обсудим вопрос об образовании, росте и перемещении канавок термического травления, возникающих вдоль линии выхода движущейся границ зерен на поверхность кристалла.

Уравнение, описывающее развитие канавки:

$$\dot{Y} = -\Omega (J_s' + J_g + J_v) [1 + (Y')^2]^{-\frac{1}{2}} + VY' \quad (\Pi-6)$$

где $y = Y(x, t)$ - функция, описывающая профиль сечения по поверхности (форму канавки, см. рис. $\Pi-3$), Ω - атомный объем, $J_s(x, t)$ - поверхностный диффузионный поток, $J_g(x, t)$ - нормальный к поверхности поток атомов, переносимых через газовую фазу, $J_v(x, t)$ - нормальный к поверхности диффузионный поток вакансий через объем кристалла.

Последнее слагаемое в правой части ($\Pi-6$) возникло из-за того, что уравнение записано в системе отсчета, горизонтально движущейся со скоростью V вместе с вершиной канавки:

$$\dot{Y} = \frac{\partial Y}{\partial t} + VY' \quad (\Pi-7)$$

где $\frac{\partial Y}{\partial t}$ - производная в неподвижной системе отсчета.

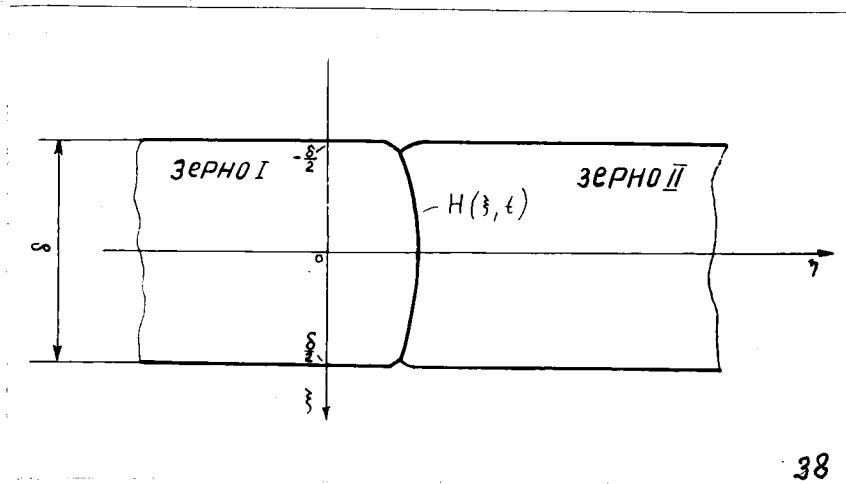


Рис.П-1. Расчетная схема миграции границы зерен.

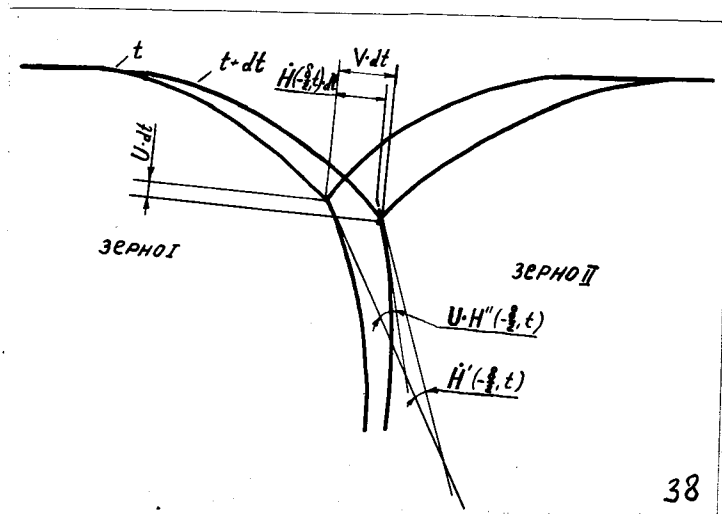


Рис.П-2. Изменение профиля поверхности при образовании канавки термического травления.

Величина каждого потока, входящего в (П-6), зависит от формы поверхности (кривизны и ее производных), поскольку химический потенциал атома на изогнутой поверхности зависит от кривизны) и определяется решением соответствующего дифференциального уравнения в частных производных /102-105/.

Взаимодействие с границей учитывается краевыми условиями. Один аспект этого взаимодействия - поступление атомов по границе на поверхность.

Локальное условие баланса вещества в вершине канавки приводит к уравнению:

$$J_s(+0, t) - J_s(-0, t) = J_b(t) \quad (\text{П-8})$$

где J_b - поток атомов по границе зерна, связанный с зернограничной диффузией вакансий к поверхности или от нее; полагаем $J_b = 0$. Другим аспектом является необходимость равновесия сил поверхностного σ_s и зернограничного σ_b натяжения в вершине канавки (рис. П-3):

$$\sigma_s (\cos \theta_+ - \cos \theta_-) = \sigma_b \sin \theta \quad (\text{П-9})$$

$$\sigma_s (\sin \theta_+ + \sin \theta_-) = \sigma_b \cos \theta \quad (\text{П-10})$$

где θ - угол между осью y и касательной к границе зерен в вершине канавки (рис. 3).

В случае $(Y')^2 \ll 1$ и в предположении изотропности σ_s и σ_b уравнения (П-9) и (П-10) принимают вид /103/:

$$Y'(+0, t) + Y'(-0, t) = 2\theta \quad (\text{П-11})$$

$$Y'(+0, t) - Y'(-0, t) = \frac{\sigma_b}{\sigma_s} \quad (\text{П-12})$$

Для определения угла θ рассмотрим его изменение за малое время dt . Как видно из рис. П-2, приращение величины $\tan \theta$ складывается

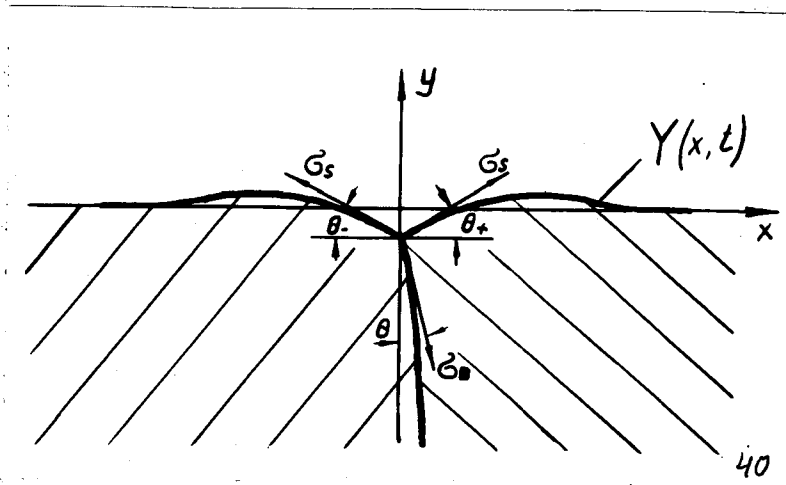


Рис.П-3. Равновесие сил поверхностного и зерно-
граничного натяжений.

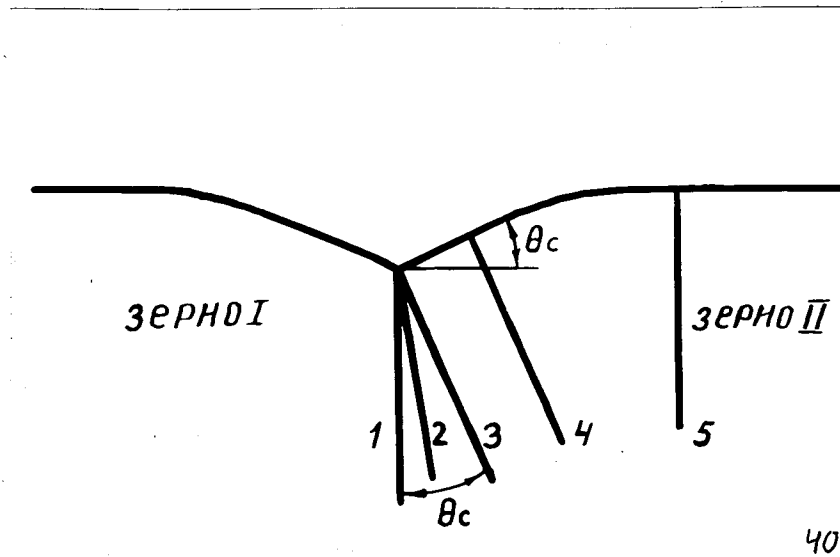


Рис.П-4. Схема отрыва границы от канавки
постоянной формы.

из двух частей: первая связана с изменением наклона границы, а вторая - с углублением вершины канавки:

$$\frac{d(tg\theta)}{dt} \approx \dot{\theta} = \dot{H}'\left(-\frac{\delta}{2}, t\right) + UH''\left(-\frac{\delta}{2}, t\right) \quad (\text{II-13})$$

В "топстых" образцах

$$\dot{H}'\left(-\frac{\delta}{2}, t\right) \gg U \cdot H''\left(-\frac{\delta}{2}, t\right) \quad (\text{II-13a})$$

(Действительно, проинтегрировав левую и правую части (II-13a) по времени, и учитывая, что h - это глубина канавки, а $H''(-\frac{\delta}{2}, t)/H'(-\frac{\delta}{2}, t) \sim \frac{\delta}{2}$, (II-13a) сводится к $\frac{h}{\delta} \ll 1$). Следовательно (II-13) упрощается:

$$\dot{\theta} \approx \dot{H}'\left(-\frac{\delta}{2}, t\right) \quad (\text{II-13b})$$

Некоторые добавочные предположения относительно переноса атомов через объем и газовую (например, такие как в /105/) и задание начальных условий позволяют замкнуть задачу, и она, в принципе, может быть решена полностью. Однако возникающие математические трудности заставляют нас идти по пути упрощений.

Обычно канавка успевает вырасти до значительных размеров, мало изменяя свою форму. В этом случае можно определить размер канавки симметричной формы, которая образовалась бы при неподвижной вертикальной границе и вычислить подвижность этой канавки аналогично тому, как вычисляют диффузионную подвижность микропор в твердом теле /105, 107/. Такое приближение будем далее называть приближением почти симметричной канавки.

II.2. Решение задачи в приближении почти симметричной канавки

Скорость движения конца границы, скользящего по поверхности (скорость терминала) можно представить как

$$V = A_T \sigma_B \sin \theta \approx A_T \sigma_B \theta \quad (\Pi-14)$$

где A_T - подвижность терминала. Функцию $A_T(t)$ можно определить, исходя из следующих соображений:

В начальный момент (отсутствие канавки) однородная, плоская поверхность, как отмечалось, не тормозит границу. Формально это означает, что $A_T(0) = \infty$. По мере роста канавки, ее подвижность $A_K(t)$ падает, и терминал начнет отставать от центральной части движущейся границы зерна. При некотором критическом угле наклона к вертикали (θ_c) граница получает возможность выйти из канавки, не увеличивая при этом свою площадь. Это происходит в тот момент, когда угол, который касательная к границе в крайней ее точке образует с касательной к поверхности кристалла в вершине канавки (рис II-4), равен 90° .

При этом

$$\theta = \theta_c = \arcsin \frac{\sigma_B}{2\sigma_s} \quad (\Pi-15)$$

Отметим, что, строго говоря, условие тройного равновесия сил в вершине канавки делает невозможной изображенную на рис.4а ситуацию. На рис. II-5 схематически изображен возможный механизм "отрыва" границы от канавки с учетом того, что перед "отрывом" канавка все же меняет свою форму вблизи вершины.

После того, как произошел "отрыв", немедленно начинается образование новой канавки, и процесс повторяется. Формально это соответствует обращению в нуль аргумента при $A_K(t)$. Если τ - период между "отрывами", то

$$A_T(t) = A_K\left(t - \left[\frac{t}{\tau}\right]\tau\right) \quad (\Pi-16)$$

где $\left[\frac{t}{\tau}\right]$ означает целую часть числа $\left[\frac{t}{\tau}\right]$. Ниже мы определим функцию $A_K(t)$, а пока отметим важное обстоятельство. Если скорости движения различных точек границы незначительно отличаются

друг от друга (по сравнению с самой величиной скорости), можно считать, что граница движется как единое целое со скоростью V . В этом случае возможен простой анализ.

Принтегрировав (II-3) по ξ от $-\frac{\delta}{2}$ до $\frac{\delta}{2}$, получим:

$$\int_{-\delta/2}^{\delta/2} \dot{H}(\xi, t) d\xi = A_B \left\{ \Delta F \delta + \left[H' \left(\frac{\delta}{2}, t \right) - H' \left(-\frac{\delta}{2}, t \right) \right] \sigma_B \right\} \quad (\text{II-17})$$

Заменяя $\dot{H}(\xi, t)$ на $V(t)$ (граница движется как единое целое), и воспользовавшись (II-13в) и (II-14), получаем:

$$V(t) = \frac{\Delta F A_B}{1 + \frac{2A_B}{\delta \cdot A_T(t)}} \quad (\text{II-18})$$

Уравнение (II-18) описывает скорость движения границы как целое с учетом ее взаимодействия с внешней поверхностью кристалла. Из (II-18) видно, что движение комплекса граница-канавка определяется подвижностью границы, подвижностью канавки и, что весьма существенно, — толщиной кристалла.

Выразив V из (II-14) и подставив $\theta = \theta_c$, получаем, что в момент отрыва

$$A_T(\tau) = 2A_B \left(\frac{\Delta F}{2\sigma_B \theta_c} - \frac{1}{\delta} \right) \quad (\text{II-19})$$

формула (II-19) определяет период между двумя последовательными отрывами. Поскольку $A_T \geq 0$, из (II-19) получаем:

$$\frac{\Delta F \cdot \delta}{2\sigma_B \theta_c} \geq 1 \quad (\text{II-20})$$

Выполнение неравенства (II-20) определяет условия, при которых можно пользоваться уравнением (II-19), т.е. возможен отрыв границы зерен от канавки. Если (II-20) не выполняется, граница будет прикреплена к канавке, и, когда последняя вырастет до значительных размеров, миграция практически прекратится.

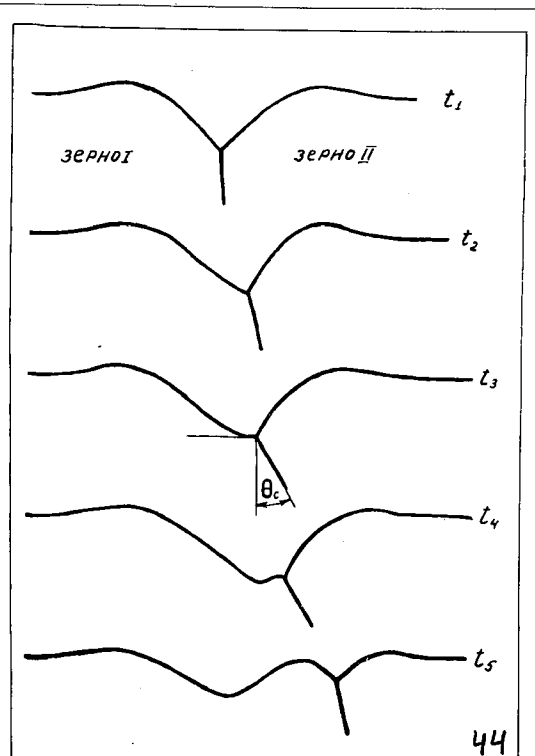


Рис.П-5. Схема отрыва границы зерен от канавки (учет изменения формы канавки вблизи вершины перед отрывом). t_1-t_5 - последовательные стадии отрыва границы зерен от канавки.

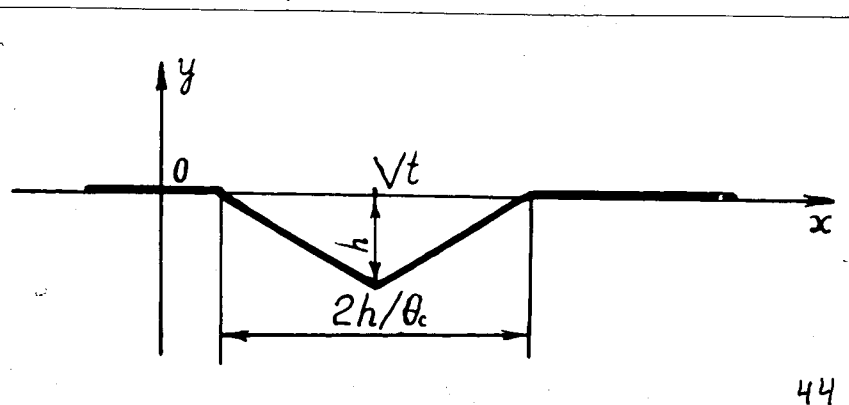


Рис.П-6. Модельная форма канавки термического травления для расчета подвижности по механизму поверхностной диффузии.

Задача об изменении со временем подвижности канавки может быть легко решена, если из трех потоков, входящих в уравнение (II-6), один значительно превосходит другие. Объемная диффузия вакансий существенна лишь при размерах канавки более $10 \mu / 10^7$. Для металлов с низкой упругостью паров (Cu, Al, Ni и т.д.) основным механизмом развития канавки является поверхностная диффузия. Для металлов с высокой упругостью паров (Zn, Mg) канавки могут образоваться и путем переноса атомов через газовую фазу. При размерах канавки, меньших, чем длина свободного пробега в газе, лимитирующей стадией переноса является испарение-конденсация; если размер канавки велик по сравнению с длиной свободного пробега, процесс лимитируется диффузией в газовой фазе.

II.3. Подвижность канавки термического травления при различных механизмах переноса атомов

II.3.1. Поверхностная диффузия

Оценим подвижность канавки постоянной формы глубиной h . Уравнение баланса свободной энергии получаем из условия равенства работы, совершаемой над канавкой в единицу времени со стороны границы под действием силы F на единицу длины канавки и энергии, диссипируемой отдельными атомами (т.к. свободная энергия поверхности не зависит от положения на ней канавки, вся работа рассеивается в тепло при диффузии):

$$FV = \int_{-\infty}^{\infty} f_a V_a n_s dx \quad (\text{II-21})$$

где V - скорость канавки; $f_a(x)$ - термодинамическая сила, действующая на I атом в точках поверхности с координатой x (см. рис. II-3), $V_a(x)$ - диффузионная скорость атома, n_s - поверхностная плотность атомов.

Для однородной изотропной поверхности $n_s = \sqrt{}$ — поверхностная плотность атомов, не зависящая от ориентации поверхности относительно кристаллографических направлений, коэффициент поверхностной диффузии D_s не зависит от x) с учетом уравнения Эйнштейна получаем

$$FV = \frac{\sqrt{} kT}{D_s} \int_{-\infty}^{\infty} V_a^2 dx \quad (\text{II-22})$$

Скорость V_a связана со скоростью опускания поверхности кристалла соотношением

$$\sqrt{} \Omega \frac{\partial V_a}{\partial x} = - \frac{\partial Y}{\partial t} \left[1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)^2 \right]^{1/2} \approx - \frac{\partial Y}{\partial t} \quad (\text{II-23})$$

Граничное условие (II-23) определяется тем фактом, что вдали от канавки ($x = \pm \infty$): $V_a(\pm \infty, t) = 0$

Т.к. форму и размеры канавки считаем неизменными, то

$$\frac{dY}{dt} = \frac{\partial Y}{\partial t} + V \frac{\partial Y}{\partial x} = 0, \text{ т.е.} \quad (\text{II-24})$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = -V \frac{\partial Y}{\partial x} \quad (\text{II-25})$$

С учетом (II-25) уравнение (II-23)

$$\sqrt{} \Omega \frac{\partial V_a}{\partial x} = V \frac{\partial Y}{\partial x} \quad (\text{II-26})$$

Интегрируя (II-26) и учитывая, что $Y(\pm \infty, t) = 0$ получаем

$$V_a = V \cdot \frac{Y}{\sqrt{} \Omega} \quad (\text{II-27})$$

Уравнение (II-22) с учетом (II-27) запишется в виде:

$$V = \frac{\sqrt{} \Omega^2 D_s}{kT} \left(\int_{-\infty}^{\infty} Y^2 dx \right)^{-1} \cdot F \quad (\text{II-28})$$

откуда подвижность канавки равна

$$A_{\kappa}^{\text{нов.д.}} = \frac{\sqrt{} \Omega^2 D_s}{kT} \left(\int_{-\infty}^{\infty} Y^2 dx \right)^{-1} \quad (\text{II-29})$$

Для желобка (упрощенная канавка) сечение которого изображено на рис. П-6:

$$Y = \begin{cases} 0, & -\infty < x \leq -\frac{h}{\theta_c} + vt \\ -h - \theta_c(x + vt), & -\frac{h}{\theta_c} + vt \leq x \leq vt \\ -h + \theta_c(x + vt), & vt \leq x \leq \frac{h}{\theta_c} + vt \\ 0, & \frac{h}{\theta_c} + vt \leq x \leq \infty \end{cases} \quad (\text{П-30})$$

Следовательно

$$\int_{-\infty}^{\infty} Y^2 dx = 2\theta_c^2 \int_{vt}^{\frac{h}{\theta_c} + vt} \left(x + vt - \frac{h}{\theta_c}\right)^2 dx = \frac{3}{2} h^3$$

$$\text{и } A_k = \frac{3}{2} \frac{\theta_c \gamma \Omega^2 D_s}{h^3 \kappa T} \quad (\text{П-31})$$

С учетом /103/, где показано, что глубина канавки меняется по закону

$$h = 0,7 \left(\frac{D_s \sigma_s \Omega^2 \gamma}{\kappa T} \cdot t \right)^{1/4} \theta_c \quad (\text{П-32})$$

получаем

$$A_k^{\text{нов.д.}} \approx \frac{4}{\theta_c^2 \sigma_s^{3/4}} \left(\frac{D_s \gamma \Omega^2}{\kappa T} \right)^{1/4} t^{-3/4} = C_1 t^{-3/4} \quad (\text{П-33})$$

Задаваясь типичными для металлов вблизи температуры плавления значениями:

$$\begin{aligned} D_s &= 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}, \quad \gamma = 10^{15} \text{ ат/см}^2, \quad \Omega = 2 \cdot 10^{-23}, \\ \sigma_s &= 1500 \text{ эрг/см}^2, \quad \theta_c = 0,17, \text{ и принимая} \\ T &= 10^3 \text{ }^\circ\text{К, получаем } A_k^{\text{нов.д.}} \approx 10^{-6} t^{-3/4} \text{ см}^3/\text{эрг.сек.} \end{aligned}$$

П.3.2. Диффузия через газовую фазу

Оценим подвижность канавки, изображенной на рис. П-7. Уравнение баланса свободной энергии:

$$FV = kT \int \frac{V_a n}{D} dx dy \quad (\text{П-34})$$

где $n(x, y, t)$ - объемная концентрация атомов вещества кристалла в газовой фазе, $V_a(x, y, t)$ - их диффузионная скорость, D - коэффициент газовой диффузии. Интеграл берется по всей области, занятой газовой фазой. Считается, что кратчайшие атомные траектории вносят основной вклад в диссипацию свободной энергии и используя симметрию задачи, можно сделать вывод, что векторное поле скорости $\vec{V}_a$ является однородным, и направление $\vec{V}_a$ параллельно оси Ox . Величина V_a определится из условия баланса вещества на поверхности

$$V_a = \frac{V}{n\Omega} \quad (\text{П-35})$$

Будем считать, что концентрация приблизительно постоянна и равна:

$$n \approx \frac{P_0}{kT} \quad (\text{П-36})$$

где P_0 - упругость насыщенного пара над плоской поверхностью.

Тогда из (П-34) с учетом (П-35) и (П-36) получаем

$$FV = kT \frac{P_0}{kT D} \cdot \frac{V^2 (kT)^2}{\Omega^2 P_0^2} \cdot \frac{h^2}{\theta_c}$$

откуда

$$V = F \frac{D}{kT} \cdot \frac{P_0}{kT} \cdot \frac{\theta_c \Omega^2}{h^2} \quad (\text{П-37})$$

Подвижность канавки

$$A_{k \text{ зод.}} = \left(\frac{D}{kT} \right) \left(\frac{P_0}{kT} \right) \frac{\Omega^2 \theta_c}{h^2} \quad (\text{П-38})$$

Как показано в /105/

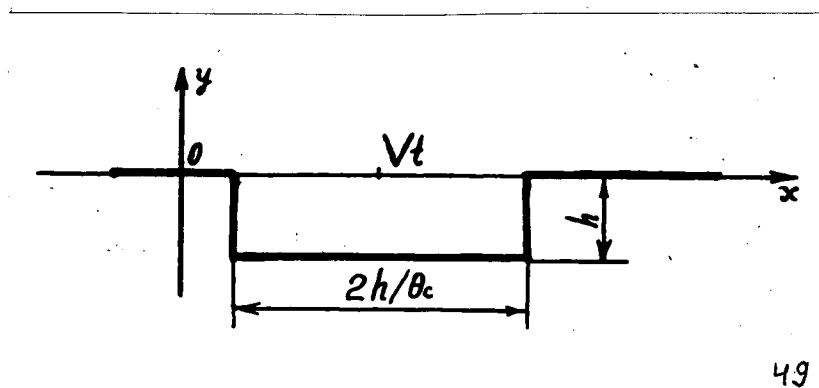
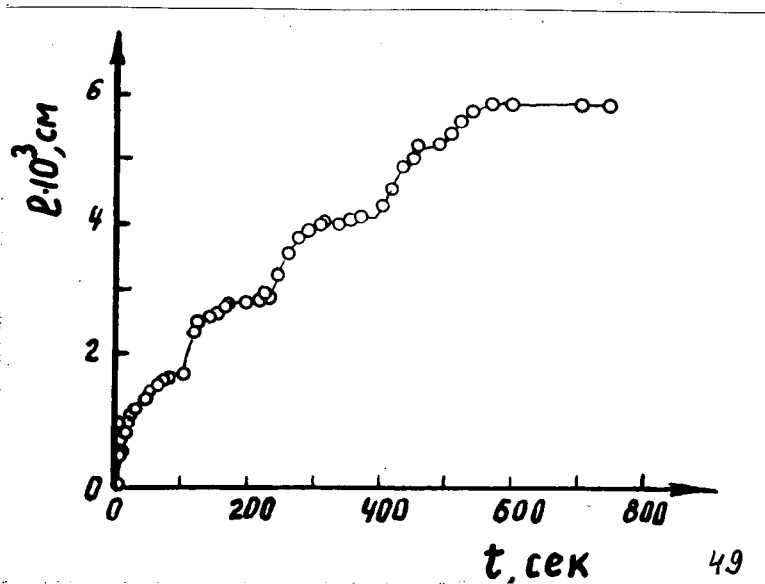


Рис.П-7. Модельная форма канавки термического травления для расчета подвижности по механизму переноса атомов через газовую фазу.



РисП-8. Зависимость смещения границы в бикристалле цинка от времени /101/.

$$h = 1,01 \theta_c \left(\frac{\sigma_s \Omega^2 D P_0 t}{(\kappa T)^2} \right)^{1/3}$$

(П-39)

и, таким образом,

$$A_k^{з.д.} = \left[\frac{D P_0 \Omega^2}{(\kappa T)^2} \right]^{1/3} \frac{t^{-2/3}}{\theta_c \sigma_s^{2/3}} = C_2 t^{-2/3} \quad (\text{П-40})$$

Оценка для θ_c при атмосферном давлении и температуре плавления дает $A_k^{з.д.} \approx 10^{-7} t^{-2/3} \text{ см}^3/\text{эрг.сек.}$

П.3.3. Испарение атомов с поверхности

Оценим подвижность канавки, изображенной на рис.П-7. Изменение свободной энергии $d\Phi$ системы при смещении канавки на величину dx под действием движущей силы F

$$d\Phi = F dx \quad (\text{П-41})$$

Для этого необходимо, чтобы $dn = \frac{h dx}{\Omega'}$ испарилось с одной стороны канавки и конденсировалось на другой. Следовательно, химические потенциалы атомов на разных сторонах канавки отличаются на величину

$$\Delta\mu = \frac{d\Phi}{dn} = \frac{F \Omega}{h} \quad (\text{П-42})$$

а результирующий поток атомов равен:

$$J = \frac{P_0}{(2\pi M)^{1/2} (\kappa T)^{3/2}} \Delta\mu \quad (\text{П-43})$$

где M - масса атома.

Скорость перемещения канавки

$$V = \frac{F \Omega^2 P_0}{h (2\pi M)^{1/2} (\kappa T)^{3/2}} \quad (\text{П-44})$$

откуда подвижность канавки

$$A_k^{исп.} = \frac{\Omega^2 P_0}{h (2\pi M)^{1/2} (\kappa T)^{3/2}} \quad (\text{П-45})$$

Как показано в /104/

$$h = \left(\frac{P_0 \sigma_s \Omega^2}{(2\pi M)^{1/2} (kT)^{3/2}} t \right)^{1/2} \quad (\Pi-46)$$

откуда

$$A_k^{нен.} \approx \left(\frac{P_0 \Omega^2}{\sigma_s (2\pi M)^{1/2} (kT)^{3/2}} \right)^{1/2} t^{-1/2} = C_3 t^{-1/2} \quad (\Pi-47)$$

Оценка для Zn при температуре плавления дает $A_k^{нен.} \approx 10^{-5} t^{-1/2}$ см³/эрг сек.

П.4. Движение границы, взаимодействующей с канавкой термического травления

Зависимость смещения границы зерна от времени получается интегрированием уравнения (П-18):

$$l(t) = \int_0^t \frac{\Delta F A_B dq}{1 + \frac{2A_B}{\delta A_T(q)}} \quad (\Pi-48)$$

Поскольку $v(t)$ - периодическая функция (с периодом τ), ограничимся одним промежутком между двумя отрывами: $0 \leq t \leq \tau$; тогда $A_T(t) = A_k(t)$, и для механизмов поверхностной диффузии, газовой диффузии и испарения - конденсации имеем соответственно:

$$l_1(t) = \frac{4\Delta F (c_1 \cdot \frac{\delta}{2})^{4/3}}{A_B^{1/3}} \left[\alpha - \frac{1}{6} \ln \frac{(1+\alpha)^3}{1+\alpha^3} - \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\arctg \frac{2\alpha-1}{\sqrt{3}} + \frac{\pi}{6} \right) \right] \quad (\Pi-49)$$

где $\alpha = \left(\frac{2A_B}{c_1 \delta} \right)^{1/3} \cdot t^{1/4}$

$$l_2(t) = \frac{3\Delta F (c_2 \cdot \frac{\delta}{2})^{3/2}}{A_B^{1/2}} (\beta - \arctg \beta) \quad (\Pi-50)$$

где $\beta = \left(\frac{2A_B}{c_2 \delta} \right)^{1/2} \cdot t^{1/3}$

$$l_3(t) = \frac{2\Delta F (c_3 \cdot \frac{\delta}{2})^2}{A_B} [\gamma - \ln(1+\gamma)] \quad (\Pi-51)$$

где
$$\gamma = \left(\frac{2A_B}{C_3 \delta} \right) \cdot t^{1/2}$$

Легко видеть, что в начальный период образования канавки по любому механизму ($\alpha, \beta, \gamma \ll 1$)

$$l(t) = \Delta F A_B t \quad (\text{П-52a})$$

(граница не тормозится канавкой), а через достаточно большое время

$$\left. \begin{aligned} l_1(t) &\sim t^{1/4}, \quad \alpha \gg 1 \\ l_2(t) &\sim t^{1/3}, \quad \beta \gg 1 \\ l_3(t) &\sim t^{1/2}, \quad \gamma \gg 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{П-52б})$$

Период между скачками по различным механизмам может быть определен из (П-19), если учесть, что

$$\tau_1 = \left[\frac{2A_B}{C_1 \delta} \left(\frac{\Delta F \delta}{2\sigma_B \theta_c} - 1 \right) \right]^{-4/3} \quad (\text{П-53})$$

$$\tau_2 = \left[\frac{2A_B}{C_2 \delta} \left(\frac{\Delta F \delta}{2\sigma_B \theta_c} - 1 \right) \right]^{-3/2} \quad (\text{П-54})$$

$$\tau_3 = \left[\frac{2A_B}{C_3 \delta} \left(\frac{\Delta F \delta}{2\sigma_B \theta_c} - 1 \right) \right]^{-2} \quad (\text{П-55})$$

Из (П-53 - П-55) видно, что по мере уменьшения движущей силы или толщины образца время между отрывами растёт, и обращается в бесконечность, когда неравенство (П-20) обращается в равенство. Как уже было указано, физически это означает, что граница вообще не отрывается от канавки. Выше мы говорили, что миграция в этом случае практически прекращается. Это верно в том смысле, что скорость миграции с течением времени стремится к нулю.

Но остановить границу канавки не может: интеграл $l(\infty) = \int_0^{\infty} v(t) dt$ расходится независимо от механизма образования канавки.

П.5. Анализ некоторых экспериментальных результатов

В этом разделе сделана попытка применить полученные результаты к анализу некоторых экспериментов по миграции одиночных границ.

Отметим, что во всех рассматриваемых ниже случаях схема миграции отвечала расчетной.

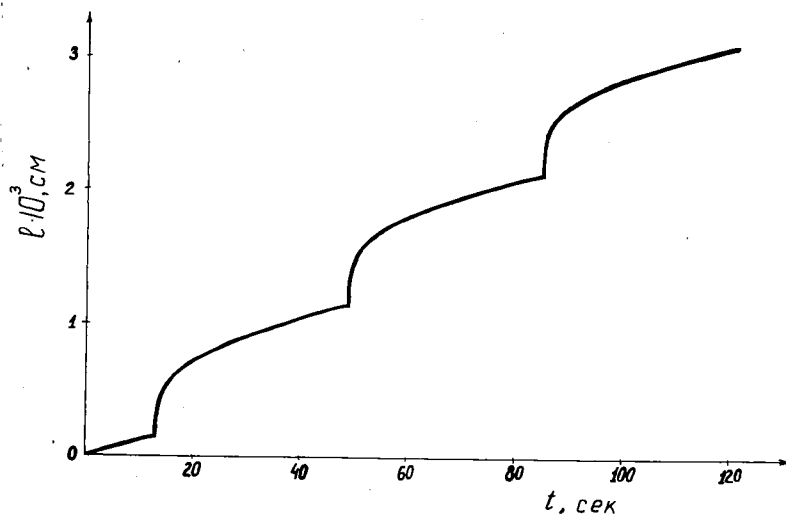
Характерной чертой описываемого явления - взаимодействия движущейся границы с внешней поверхностью - является возможность существования некоторого периодического процесса, вызванного развитием по линии терминала канавки термического травления, совместным движением границы и канавки и далее - образованием новой канавки и т.д. Экспериментально указанный эффект должен проявляться в скачкообразном изменении скорости движущейся границы. На рис.П-8 приведена зависимость смещения границы бикристалла цинка от времени $/tOI/$. Эксперимент проводился в поле зрения микроскопа; фиксация положения границы непрерывная, на кинолентку в поляризованном свете. Расчетная кривая (рис.П-9) получена численным интегрированием уравнения (П-3) с граничными условиями, полученными в приближении почти симметричной канавки, с учетом изменения формы движущейся границы. (На рис.П-10 изображена эволюция формы движущейся границы зерна на интервале, отвечающем двум процессам отрыва границы от канавки). Как видно, соответствие экспериментальной и расчетной кривой достаточно хорошее.

Как отмечалось выше, временная зависимость смещения границы, движущейся совместно с канавкой, для достаточно больших времен может быть представлена как $l \sim t^n$, где n определяется механизмом образования канавки. Таким образом, эта зависимость должна спрямляться в двойных логарифмических координатах, причем наклон

прямой дает возможность судить о механизме образования канавки. На рис. П-11 приведена зависимость $l(t)$ для отдельных скачков (начало отсчета помещено в точку отрыва), изображенных на рис. П-8. Как видим, кривая может быть разделена на два линейных участка; наклон первого участка 1:2, наклон второго — 1:3. Оба значения отвечают переносу через газовую фазу, что естественно для цинка. При малых канавках (начало скачка) процесс лимитируется стадиями испарения и конденсации, а при больших — диффузией через газовую фазу.

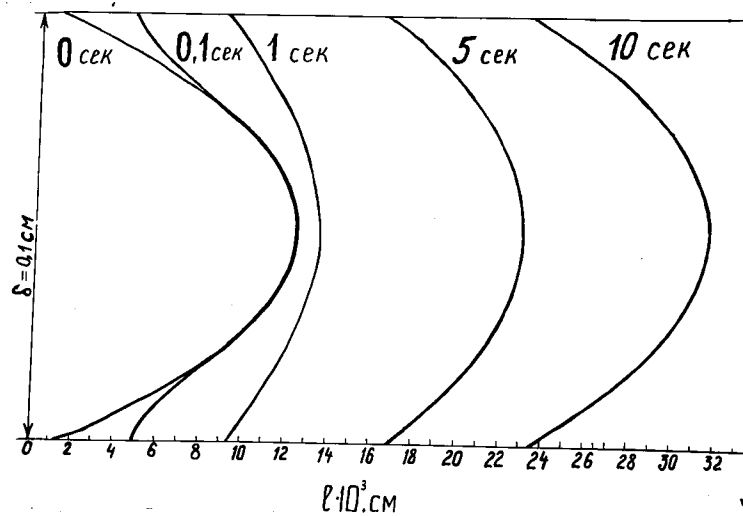
В работе /193/ приведена зависимость $l(t)$, полученная при миграции границы под действием постоянной движущей силы в бикристаллических образцах алюминия. Наклон кривых $l(t)$ в координатах $\lg l - \lg t$ равен: 1:4 при высоких температурах и 1:1 при низких (рис. П-12). Это говорит о том, что при высоких температурах на миграцию границы существенное влияние оказывает канавка термического травления, образующаяся путем поверхностной диффузии. Тот факт, что линии $l(t)$ спрямляются целиком, свидетельствует об отсутствии множественных скачков, аналогичных /101.

В /3/ изучалось движение одиночной границы в бикристаллах алюминия под действием переменной контролируемой движущей силы (рис. 1-2). Отжиг проводился в восстановительной атмосфере. Найдено, что зависимость скорости движения границы от движущей силы существенно нелинейна (рис. П-13) и в изученном интервале может быть аппроксимирована выражением $V \sim (\Delta F)^n$, где $n = 1,544$. Причину этого авторы /30/ видят в тормозящем влиянии примеси. Мы полагаем, что полученные результаты могут быть объяснены взаимодействием с поверхностью кристалла. В данном эксперименте положение движущейся границы фиксировалось через



55

Рис. II-9. Расчетная кривая зависимости смещения границы от времени.



55

Рис. II-10. Эволюция формы движущейся границы.

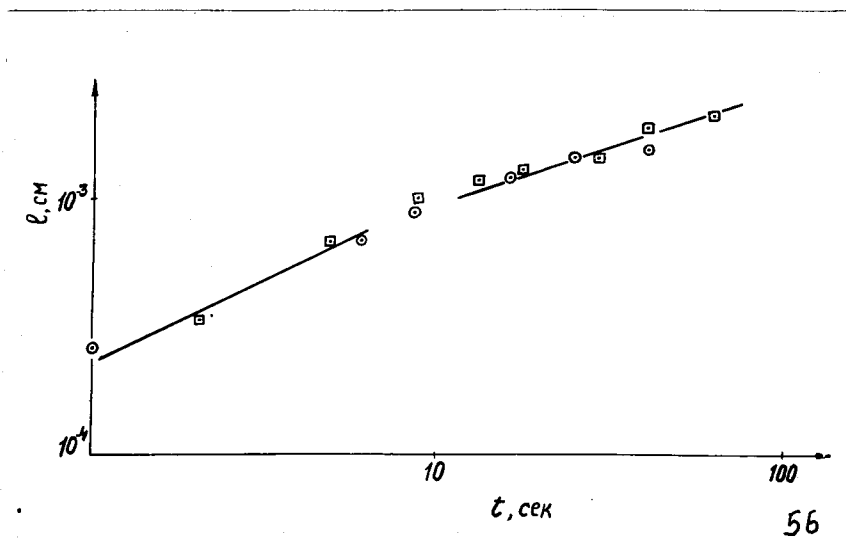


Рис.П-11. Зависимость смещения границы времени в пределах одного скачка $/|OI|$
Значками $\square$, $\circ$ обозначены точки, отвечающие различным скачкам.

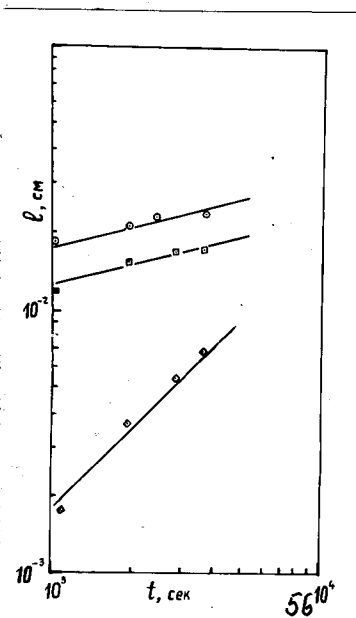


Рис.П-12. Зависимость смещения границы от времени в би-кристаллах алюминия при постоянной движущей силе $/93/$.

большие промежутки времени, и полученные данные являются усредненными по большому временному интервалу. Средняя скорость движения

$$\bar{V} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int_0^t v(q) dq}{t} = \frac{\int_0^{\tau} v(q) dq}{\tau} \quad (\text{П-56})$$

где τ - период между отрывами, определяемый по (П-53), поскольку основным механизмом развития канавки в алюминии является поверхностная диффузия. Используя (П-18) и (П-33), получим:

$$\bar{V} = 4\Delta F A_B \left[\frac{1}{x^3} - \frac{1}{6x^4} \ln \frac{(1+x)^3}{1+x^3} - \frac{1}{x^4 \sqrt{3}} \left(\arctg \frac{2x-1}{\sqrt{3}} + \frac{\pi}{6} \right) \right] \quad (\text{П-57})$$

где
$$x = \left(\frac{\Delta F \delta}{2\sigma_B \theta_c} - 1 \right)^{-\frac{1}{3}}$$

Результаты расчета зависимости усредненной скорости движения границы от ΔF по (П-57) при параметрах, характерных для /30/, приведены на рис. П-13. Как видим, при достаточно больших движущих силах $V \sim \Delta F$, как это и следует из теории абсолютных скоростей реакций. При малых движущих силах влияние поверхности кристалла приводит к существенной нелинейности зависимости $V(\Delta F)$. При значениях движущей силы, отвечающих /30/, действительно наблюдается зависимость $V \sim (\Delta F)^{1,5+4}$.

Представляется существенным факт зависимости средней скорости миграции не только от движущей силы и подвижности границы, но и от толщины образца. Рис. П-14 иллюстрирует зависимость средней скорости движения от толщины образца при различных движущих силах.

Полученные результаты позволяют сформулировать ряд требований, выполнение которых дает возможность сделать эксперимент по ис-

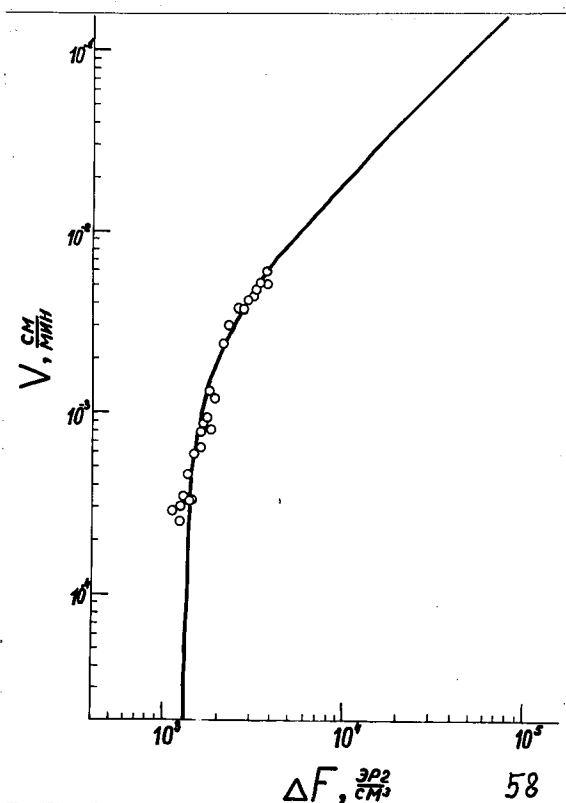


Рис.П-13. Зависимость усредненной скорости миграции от движущей силы

— - расчет; O - эксперимент /30/.

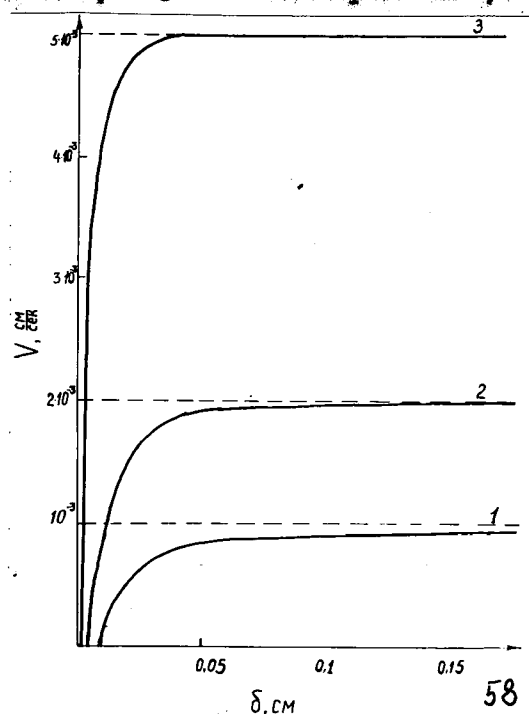


Рис.П-14. Зависимость средней скорости границы от толщины образца. 1,2,3 - различные движущие силы.

59

следованию подвижности границы зерен физически корректным, в том смысле, что изучаются свойства непосредственно движущейся границы, не искаженные влиянием поверхности. Критерием того, что поверхность практически не тормозит движение границы является:

$$\rho = \frac{\Delta F \delta}{2\sigma_B \theta_c} \approx \frac{\Delta F \delta \sigma_c}{\sigma_B^2} \gg 1 \quad (\Pi-58)$$

Последовательное использование этого критерия для анализа известных экспериментальных методик исследования миграции границ зерен позволило нам определить степень корректности каждой методики с точки зрения взаимодействия с внешней поверхностью кристалла, так и установить необходимый геометрический размер образцов, используемых в каждой методике (табл. I).

По материалам данной главы опубликована работа:

- I. В. Ю. Аристов, В. Е. Фрадков, Л. С. Швиндлерман. Взаимодействие движущейся границы зерна с поверхностью кристалла. ФММ, 45, №5, 997, 1978.

Методические схемы изучения миграции индивидуальных

границ зерен

№ п/п	Источник, характер движ. силы ΔF , эрг/см ³	Схема миграции	Толщина образца, δ , см	Метод фиксации границ зерен	Металл	Характер зависимости ϵ от t	Время выдержки, с, сек	Характер зависимости V от ΔF	Комментарий, характер взаимодействия с внешней поверхностью	Литер. источник	Примечание
1.	Энергия линейчатой субструктуры $\Delta F \approx 4 \cdot 10^3 = \text{const}$		0,25	Канавки химич. травления	Pb		$60 \cdot 10^3$	-	-	[21]	В атмосфере аргона
2.	Энергия большой ловой границы зерен $\Delta F = \frac{\sigma}{\lambda} \approx 10^3 \cdot 10^4$		0,25 + 0,5	канавки термического травления	Al	-	-	$1,5 \cdot 4 V(\Delta F)$	-	[30, 3]	В насыщенно-кислотной атмосфере
3.	Энергия деформированной матрицы $\Delta F = 10^7 + 10^8 = \text{const}$		$1 \cdot 10^{-2}$	"	Au		$600 \cdot 10^4$	-	10^3	[18]	
4.	Энергия большой ловой границы зерен		0,5	"	Al		$15 \cdot 20000$	$V \sim \Delta F$	$2 \cdot 10$	[29]	В насыщенно-кислотной атмосфере
5.	"	"	$1 \cdot 10^{-1}$	"	Cu	"	"	$V \sim \Delta F$	"	[26]	
6.	"	"	$1 \cdot 10^{-1}$	Микроскопическая в поляризованном свете. Отжиг не проводился	In		"	при $\beta, \gamma \approx 1$ $V \sim \Delta F$	$2 \cdot 5$	[10]	Обработка валов один скачок. Нейтральная атмосфера
7.	Энергия большой ловой границы зерен $\Delta F = 10^3 + 10^4 = \text{const}$		$(15 \pm 2) \cdot 10^{-1}$	Канавки термического травления	Al		$30 \cdot 300$	$V \sim \Delta F$	10	[106]	Нейтральная атмосфера
8.	Разность поверхностных энергий $\Delta F \approx 10^4 = \text{const}$		0,03 + 0,015	"	Fe	-	$10^3 + 10^4$	-	-	[56]	Вакуум

Глава III. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

III.1. Корректность экспериментальных методов

исследования движения границ зерен

Сформулируем ряд требований, определяющих достоверность и корректность физического эксперимента по миграции межзеренных границ.

1. Основным требованием при изучении миграции границ зерен является работа с границами, характеристики которых известны. Наиболее естественно изучать границы определенного типа (наклона, кручения) с осями разворота зерен, имеющими малые индексы.

2. Следует изучать "свободное" движение границы в образце с известными параметрами. Под "свободным" мы понимаем движение границы, когда влиянием возмущающих факторов можно пренебречь, или когда они учитываются при анализе движения границы. Влияние всех этих факторов (взаимодействие с точечными дефектами, дислокациями, поверхностями раздела, объемными включениями) обсуждалось в гл. I.

3. Необходимо использовать стабильную в широком интервале температур и контролируемую (желательно - постоянную) движущую силу. Знание ее величины в любой момент времени позволяет получить фундаментальную характеристику границы - подвижность и сравнить данные разных экспериментов.

4. При обработке экспериментальных данных принимается, что $V = A \Delta F$. В главе I показано, что как A , так и ΔF , могут зависеть от структурных характеристик системы. Поэтому даже в экспериментах, где в качестве движущей силы используется энергия самой границы, одновременное изменение величин A и ΔF не

исключено. Следовательно, необходима проверка линейности полученного на основе теории абсолютных скоростей реакции закона $V-V(\Delta F)$ и обеспечение условий, при которых движущая сила процесса миграции была бы однородна по образцу, а структура границы (следовательно, ее кривизна и пространственное положение относительно кристаллографических осей) оставалась неизменной в процессе миграции.

5. В /101/ показано, что граница может двигаться немонокотнно, поэтому желательно иметь достаточно частую (в пределе - непрерывную) фиксацию положения границы без принудительной ее остановки.

6. Возможно более широкий температурный интервал. Этот пункт в комментариях не нуждается.

III.2. Движение границы зерен при постоянной движущей силе процесса

Выше отмечалось, что одна из главных трудностей при обработке экспериментальных данных по миграции состоит в установлении величины движущей силы этого процесса в каждый момент времени. Кроме того, обычно используемые схемы миграции (рис. I-1, I-2) не исключают изменения структуры границы (и ее подвижности) в процессе миграции. Наиболее оптимальным методом (кроме использования магнитной анизотропии, которая применима для ограниченного круга материалов) будет метод с использованием энергии границы в качестве движущей силы, когда кривизна границы, а также ее пространственное положение относительно кристаллографических осей не изменяются в процессе движения. Это позволит устранить одну из причин возможного изменения структуры, а следовательно, и подвижности исследуемой границы. При неизменной форме границы отпадает необходимость в аппроксимации ее уравнением какой-либо поверхности.

Метод миграции границы при постоянной движущей силе процесса был предложен нами в 1972 году /108,110/. В качестве движущей силы использовалась энергия самой границы. Идея метода представлена на рис. III-1: нужно приготовить образец таким образом, чтобы он состоял из двух зерен - I и II, причем граница между ними должна иметь 3 участка - 2 плоских параллельных и один - криволинейный.

Пусть прямолинейные участки границы останутся на месте, а криволинейный сместится в направлении оси y на расстояние Δy параллельно самому себе. Тогда изменение свободной энергии системы

$$\Delta F' = 2\delta\sigma_B\Delta y + 2\alpha\Delta\sigma_s\Delta y \quad (\text{III-1})$$

а изменение удельной свободной энергии

$$\Delta F = \frac{\Delta F'}{\Delta V} = \frac{2\delta\sigma_B\Delta y + 2\alpha\Delta\sigma_s\Delta y}{\alpha\delta\Delta y} = 2\left(\frac{\sigma_B}{\alpha} + \frac{\Delta\sigma_s}{\delta}\right) \quad (\text{III-2})$$

(ΔV - объем материала, перешедшего из зерна II в зерно I через границу, при смещении ее на расстояние Δy). Если параметры образца ($\sigma_B, \Delta\sigma_s, \alpha, \delta$) и форма изогнутого участка остаются в течение эксперимента постоянными, а $\Delta\sigma_s/\delta$ настолько мала, что плоские участки границы не смещаются, то, как видно из формулы (III-2), движущая сила остается тоже постоянной. Необходимо заметить, что для границ наклона (а именно они и явились предметом изучения в данной работе) $\Delta\sigma_s \approx 0$ и, следовательно, число параметров уравнения (III-2) уменьшается до двух.

В качестве доказательств постоянства движущей силы процесса миграции можно привести следующие: 1) форма криволинейного участка границы, движущейся параллельно самому себе в направлении оси y (рис. II-1) остается неизменной (рис. III-2); 2) нормальное

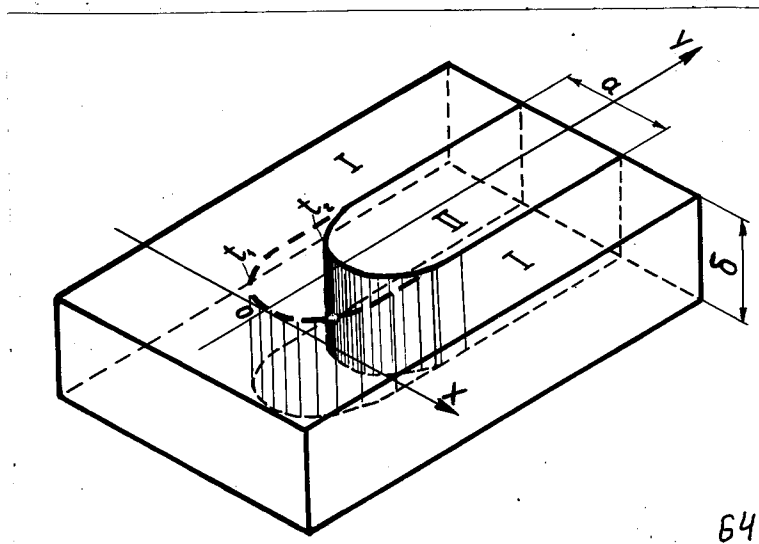


Рис. III-1. Схема миграции границы зерен при постоянной движущей силе.

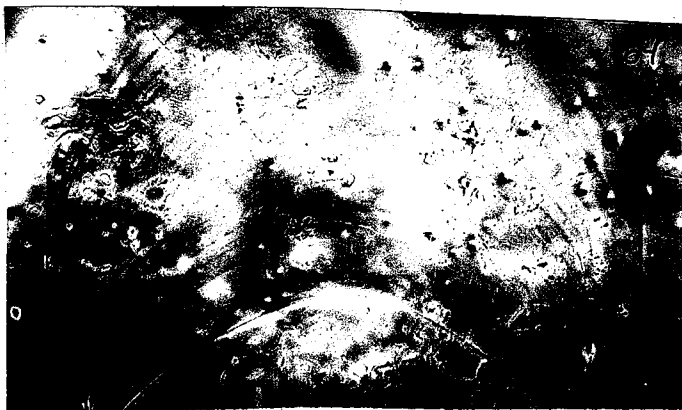


Рис. III-2. Движение изогнутого участка границы параллельно самому себе.

смещение границы ℓ прямо пропорционально времени движения t .
(На рис. III-3 представлен характерный вид зависимости $\ell = \ell(t)$).
Следует указать, что расстояние σ между параллельными участками границы в процессе эксперимента остается неизменным (рис. III-4).

3) Движение границы переменной формы может быть описано в рамках теории абсолютных скоростей реакции /III, II2/. При этом появляется еще одна возможность доказательства постоянства движущей силы - сравнение расчетной формы изогнутого участка границы с экспериментально полученной.

В случае независимости энергии границы σ_b от координат, что характерно для произвольных большеугловых границ /I6, I7/, задача становится плоской и уравнение нормальной скорости

$$V = \frac{1}{(1 + y'^2)^{1/2}} \frac{\partial y}{\partial t} \quad (\text{III-3})$$

криволинейного участка границы имеет вид /III, II2/

$$V = A_1 \left[\frac{\sigma_b y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} + B_1 \right] \quad (\text{III-4})$$

где A_1 - кинетический коэффициент; B_1 - сумма движущих сил процесса миграции, инвариантных к кривизне.

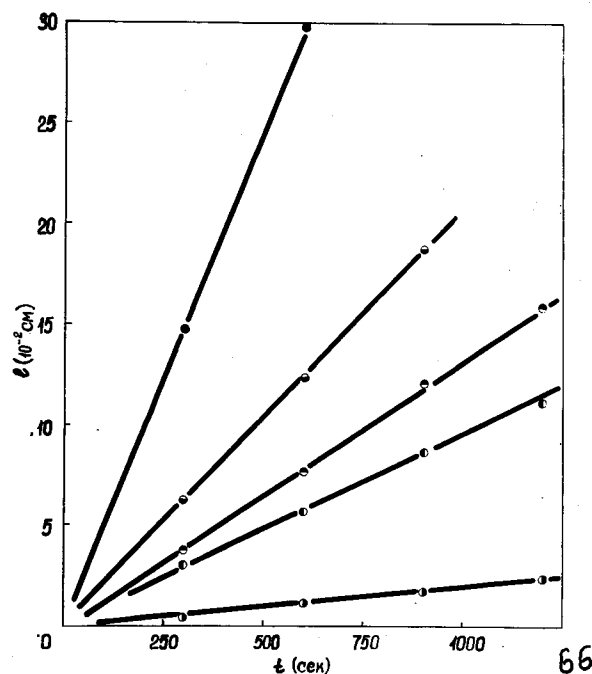
Решение уравнения (III-4) при условиях:

$$1) y(x, t) \Big|_{t=0} = z(x); \quad 2) y'(x, t) \Big|_{x=0} = 0$$

и определяет форму движущейся границы.

На рис. III-5 приведены экспериментальная и полученная решением уравнения (III-4) формы границ.

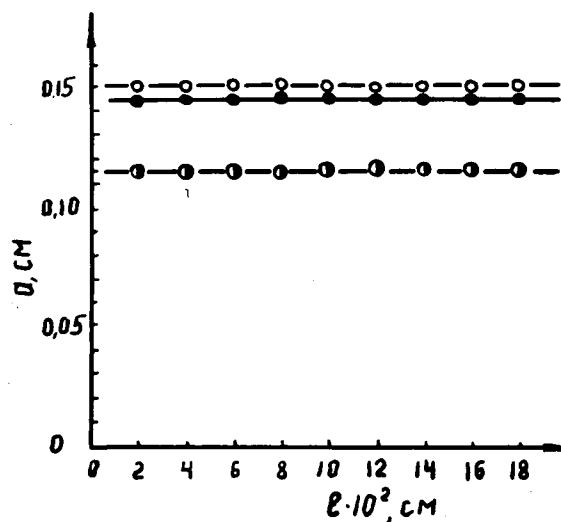
Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют в пользу постоянства движущей силы процесса миграции границ зерен предлагаемым способом.



66

Рис. III-3. Зависимость смещения границы от времени

(дискретная фиксация положения границы; граница наклона $< III >$, $\varphi = 35^\circ$). -473 С, -459 С, -442 С, -436 С, -411 С



66

Рис. III-4. Изменение расстояния "а" между параллельными участками границы в зависимости от длины l в образце №1 (○, ●, □ - различные образцы).

III.3. Анализ используемой нами экспериментальной
методики с точки зрения взаимодействия
движущейся границы с дефектами кристаллического
строения зерен

I. Взаимодействие с внешней поверхностью

Взаимодействие с внешней поверхностью, как уже ранее отмечалось, может проявляться в двух аспектах.

Во-первых, разность поверхностных энергий $\Delta\sigma_s$ двух зерен, разделенных изучаемой границей и обусловленная кристаллическим строением этих зерен, может влиять на величину основной движущей силы. Если толщины образца $\delta = 0,1$ см, $\Delta\sigma_s = 100$ эрг/см² [16], то $\Delta F_s \approx 2 \cdot 10^3$ эрг/см³. (В экспериментах, где в качестве движущей силы используется энергия самой границы, обычно $\Delta F = 10^3 + 10^4$ эрг/см³ [21, 26, 31].

Учесть обсуждаемое возмущение трудно (из-за малого количества сведений о поверхностной энергии в твердых телах, а тем более о связи ее с кристаллографией), но, видимо, можно считать, что для ГИК металлов $\Delta\sigma_s$ мала. Мы работали с чистыми границами наклона образованными кристаллитами, общая ось которых нормальна к внешней поверхности образца (на которую и входят движущиеся участки границы). Следовательно, индексы плоскостей, параллельных внешней поверхности, одинаковы, $\Delta\sigma_s \approx 0$ и вклад в движущую силу от разности в поверхностных энергиях тоже близок к нулю. Данная особенность ($\Delta\sigma_s \approx 0$) является исключительно свойством только предложенной методики (среди всех остальных методик имеется еще по крайней мере третья поверхность, по которой скользит линия выхода границы (см. рис. I-1, I-2), а следовательно, существует воздействие на основную движущую силу, обусловленное наличием $\Delta\sigma_s$ хотя бы на одной из внешних из поверхностей).

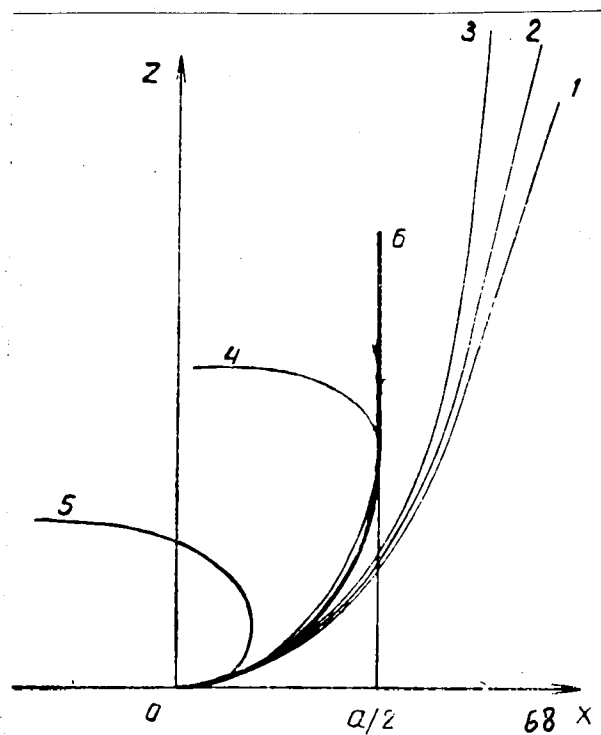


Рис. III-5. Соответствие расчетной и экспериментально полученной форм движущейся границы:

1+5 - решения при различных значениях параметра B ,
6 - эксперимент.

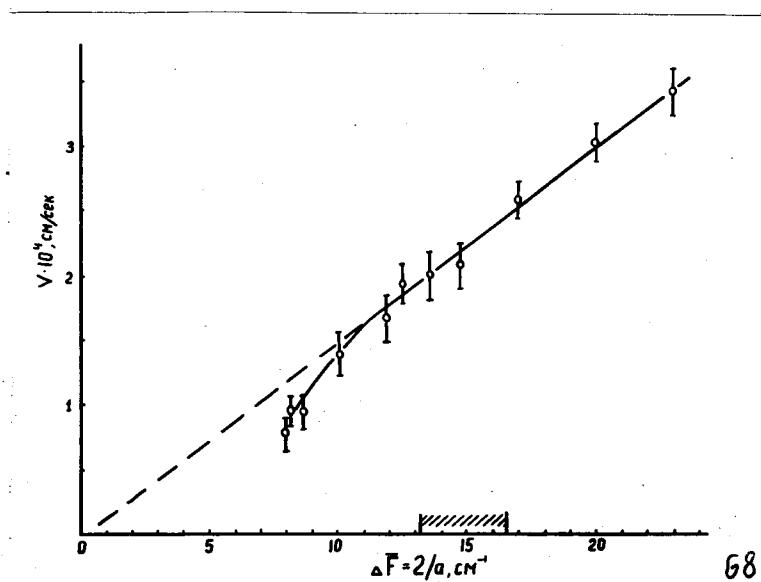


Рис. III-6. Зависимость скорости движения одиночной границы зерен от величины движущей силы.

Во-вторых, движущаяся граница может тормозиться образующейся на внешней поверхности канавкой термического травления. Такому взаимодействию посвящена гл. II, где выведен критерий, указывающий на степень влияния такого торможения (II-58). Для нашей схемы миграции (при $\Delta\sigma_s \approx 0$)

$$\rho = \frac{\Delta F \delta \sigma_s}{\sigma_b^2} \approx \frac{2 \delta \sigma_s}{a \sigma_b} \quad (\text{II-5})$$

Принимая $\rho \gg 10$ и $\frac{\sigma_b}{\sigma_s} \approx 1/3$ [16, 109] получаем, что для корректности эксперимента необходимо $a \leq 0,6 \delta$. Мы использовали образцы толщиной $0,18 \pm 0,20$ см, поэтому бикристаллы готовились с таким расчетом, чтобы $a \leq 0,15 - 0,12$ см. Чисто формально это значит, что область, где мы работаем, соответствует линейному участку $V = V(\Delta F)$ представленного на рис. II-13. Однако линейность $V = V(\Delta F)$, т.е. слабость взаимодействия граница-внешняя поверхность, требует дополнительного экспериментального подтверждения.

2. Взаимодействие с дислокациями.

Как уже показывалось в гл. I и в данной главе, вопрос взаимодействия движущейся границы зерен с дислокациями решетки достаточно сложен. Дислокации могут существенно влиять на движение границы и через влияние на движущую силу процесса миграции и через влияние на структуру границы, а следовательно и на подвижность. Особенно эта проблема осложняется, когда имеет место неоднородность в распределении плотности дислокаций по объему. Поскольку в качестве движущей силы миграции в данной методике используется энергия самой границы, то, готовя образцы с одинаковой плотностью дислокаций в обоих зернах, можно устранить влияние дислокаций на движущую силу. Далее, если приго-

товить образцы таким образом, чтобы граница двигалась вдоль направления роста бикристалла из жидкой фазы, то дислокации будут иметь в основном ростовое происхождение, а граница при своем движении не будет "чувствовать" неоднородность в их распределении.

В общем же случае из-за сложности данного вопроса необходима экспериментальная проверка; существует ли такое влияние и какое оно. Необходимо проверить линейность зависимости смещения границы l от времени t при постоянной температуре. Кроме того, необходимо проверить зависимость скорости V от движущей силы ΔF . Такая работа была нами проведена (см. ниже).

3. Взаимодействие с вакансиями.

На первый взгляд, если изучать миграцию границы по данному методу в изотермических условиях, то в образце будут только равновесные вакансии. Но миграция криволинейного участка границы сопровождается сокращением площади параллельных участков, т.е. происходит распад границы. (Последнее обстоятельство характерно и для других методик, где в качестве движущей силы процесса миграции используется энергия самой границы). Известно, что плотность материала в границе d_g ниже плотности материала в зерне d_g . Следовательно, получающиеся в результате распада границы вакансии должны двигаться: по границе на поверхность; в другие участки границы (что будет сопровождаться ее разрыхлением - изменением структуры) и в объем, увеличивая там концентрацию вакансий в приграничных областях выше равновесного уровня. Несомненно, все это может сказаться на кинетике миграции изучаемой границы и составить предмет специального исследования. Степень обсуждаемого влияния зависит от геометрии образца, температуры и скорости движения самой границы, т.е. определяется относитель-

ной скоростью релаксации избыточных вакансий, образующихся в результате распада границы. Анализ кинетических зависимостей $\ell(t)$ позволяет установить, что релаксация избыточных вакансий не искажает процесс миграции границ.

В то же время существует и дискретный метод фиксации положения границы, который заключается, как будет описано ниже, в кратковременном снижении температуры образца на $20-30^\circ$ с последующим возвращением на изотерму отжига. При быстром охлаждении образца концентрация вакансий C_v в нем оказывается выше равновесной C_v^p для новой (более низкой) температуры. Тогда поток вакансий устремляется к границе, а по ней — на внешнюю поверхность. В этом месте образуется видимая в оптический микроскоп канавка. Такой способ выявления местоположения границ имеет место практически и во всех других методиках, где в качестве объекта исследования используются бикристаллы. Этот вакансионный поток может изменять структуру границы в приграничной области.

Данное обстоятельство можно свести к минимуму, если сделать $\lambda = \frac{t_{\text{изотерм}}}{t_{\text{неизотерм}}}$ достаточно большим. Кроме того, если путь, проходимый границей много больше, чем приграничная зона неравновесия, т.е. $\ell \gg \ell_{\text{нер}} \approx \sqrt{D t_{\text{неизотерм}}}$, то можно считать, что влияние обсуждаемого потока вакансий незначительно. При $D \sim 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ и времени, затрачиваемом на снижение температуры образца $t_{\text{неизот}} \approx 30 \text{ сек}$ (время снижения температуры образца и коэффициент диффузии характерны для наших экспериментов), $\ell_{\text{нерав}} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$.

4. Взаимодействие с примесью

Это взаимодействие очень важно в силу исключительно большого влияния примесных атомов на подвижность границы.

Такое взаимодействие само по себе представляет значительный интерес, является предметом специального исследования может изучаться с помощью данной методики и будет описано в главе IV.

III.4. Зависимость скорости миграции границ зерен от движущей силы

При анализе экспериментальных данных по миграции постулируется, что в отсутствие возмущающих факторов выполняется линейность зависимости $V(\Delta F)$. Выше показано, что отклонения от этой зависимости обусловлены различными причинами: изменением структуры границы в процессе движения, торможением внешней поверхностью, взаимодействием с точечными дефектами. В нашей методике движущая сила - энергия самой границы. Но величина движущей силы, форма движущегося участка границ и ее пространственное положение в процессе эксперимента остаются неизменными. Таким образом, если другие факторы не влияют на структуру границы, то в наших экспериментах она должна оставаться неизменной. Торможение внешней поверхностью - обсуждалось в гл. II, где было показано, что влиянием внешней поверхности можно пренебречь, если выполнено условие (II-58). Мы в своих опытах использовали образцы, удовлетворяющие этому критерию. Кроме того, линейность зависимости скорости движения границы от движущей силы определялась экспериментально. Выращивалась среди образцов с определенной границей наклона $\langle III \rangle$, ширина среднего кристалла менялась от образца к образцу в пределах $0,08 \pm 0,25$ см. При 600 эрг/см^2 /II3/ это отвечает движущей силе $15000 \pm 4800 \text{ эрг/см}^2$. (Заметим, что энергия исследованных границ наклона слабо зависит от угла и оси разориентации зерен /II3/). Продолжительность изотермических выдержек соответствовала характерному времени отжига в наших экспериментах. Полученная зависимость $V(\Delta F)$ представлена на рис. III-6. Заштрихо-

ванный участок отвечает рабочему интервалу движущихся сил в нашем эксперименте. Таким образом, можно утверждать, что в пределах ошибки эксперимента в наших опытах возмущающее влияние внешних факторов не искажает линейность зависимости $V(\Delta F)$. Отклонение от прямой на рис. III-6, наблюдающееся при малых движущих силах, хорошо согласуется с описанным выше возмущающим воздействием внешней поверхности кристалла.

III.5. Методика миграции границы зерен

Для исследования кинетики миграции границ производились высокотемпературные отжиги образцов и фиксировалось смещение границы во времени. Эту фиксацию мы осуществляли двумя способами - дискретным, по канавкам термического травления с использованием оптического микроскопа, и непрерывным, с помощью предложенного метода и созданной рентгеновской установки для непрерывного слежения за положением движущейся границы. II

III.5.1. Дискретный способ фиксации границы

Этот способ основывается на том, что при охлаждении образца с высокой температурой по линии выхода границы на внешнюю поверхность образуется канавка, которую можно наблюдать в оптический микроскоп (при увеличении $>50\times$) (см. рис. III-2).

В наших экспериментах для выявления местоположения границы температура образцов преднамеренно и кратковременно снижалась на $20\pm 30^\circ$ с последующим быстрым возвращением на заданную изотерму отжига (см. рис III-7). Время, затрачиваемое на указанное снижение и последующее повышение температуры составляло 30 ± 35 сек.

В силу развитых выше представлений о влиянии канавки термического травления на миграцию границ зерен, образование подобных

фиксирующих канавок может изменить результирующее смещение границы и, таким образом, исказить определяемое значение подвижности. Для оценки указанного возмущения делались многократные проверки линейной зависимости $l(t)$ при различных величинах временного интервала, а именно, зависимость $l(t)$ определялась как сумма n последовательных измерений с интервалом Δt , и как результат одного непрерывного отжига при заданной температуре с длительностью $n\Delta t$.

Следует заметить, что, говоря о тормозящем влиянии канавки термического травления на движение границы, имеют в виду канавки с характерным размером порядка 100-500 Å. Канавки же, которые видны в оптический микроскоп, имеют характерный размер порядка 10000 Å. Такая канавка при исследуемых температурах и движущих силах, конечно, неподвижна. Поэтому следует ожидать, что граница сразу же от нее отрывается, а торможение происходит только в первый момент, т.е. фактически в неизотермическом режиме. Заметим, что положение границы в случае необходимости можно выявлять и путем химического травления в реактиве состава "В" (см. табл. II). Вид выявляемой границы представлен на рис. III-8). К недостаткам дискретного способа миграции границ можно отнести следующие:

1. Граница периодически останавливается, что нарушает изотермичность отжига, а образующаяся вдоль линии пересечения границы с внешней поверхностью канавка может оказывать кратковременное тормозящее влияние на движение границы. Вызванные неизотермичностью неравновесные вакансионные потоки могут влиять на структуру и примесный состав границы и приграничной зоны.

2. Скорость границы определяется из дискретных измерений. Если интервал времени между моментами фиксации наложения границы велик, теряется информация об особенностях движения границы внутри него.

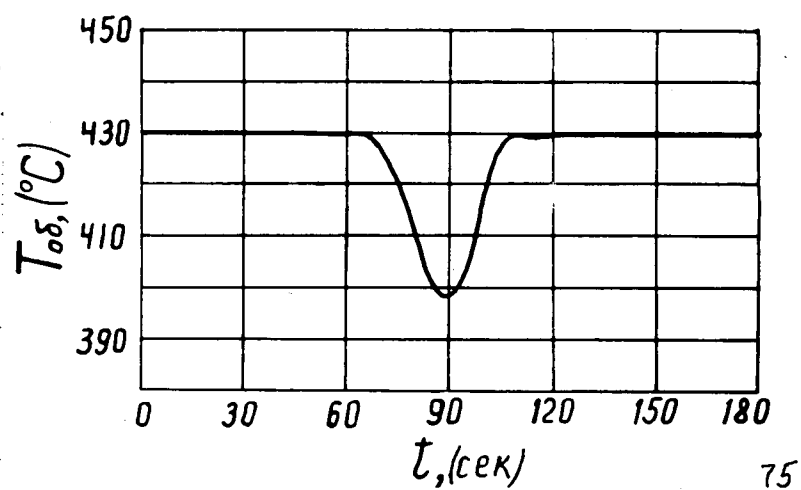


Рис. III-7. Изменение температуры образца при выявлении положения границы зерен.



Рис. III-8. Граница зерен, выявленная методом химического травления (реактив "В", табл. II).

Ш.5.2. Непрерывное автоматическое слежение за положением движущейся границы

В связи с вышесказанным особое значение приобретает создание установок, позволяющей вести непрерывное наблюдение за движением границы. Контраст между двумя соседними кристаллитами в оптически изотропных массивных материалах позволяют создать, например, эмиссионная микроскопия и рентгеновская топография. В связи с рядом методических особенностей число публикаций с использованием первого метода ограничено, причем исследовались такие материалы как Fe, Ti, Cr и их сплавы [114]. По той же причине второй метод хотя и позволяет исследовать движение границ зерен не прерывая отжига, но, насколько нам известно, применялся для этой цели только один раз [115].

Ш.5.2а. Принцип непрерывного слежения за положением движущейся границы

Мы провели поиски возможности непрерывного слежения за движущейся границей в оптически изотропных твердых телах и предложили метод, на основе которого разработали и создали установку для непрерывного автоматического слежения за движением некоторого ³⁹непереданного участка границы в любом кристаллическом теле.

Изложим суть разработанного метода. Рис. Ш-9 схематически иллюстрирует изменение интенсивности дифрагированного пучка J_d при перемещении облучаемого участка вдоль образца, когда положение одного из кристаллитов отвечает Вульф-Брегговскому условию дифракции. Пусть образец, состоящий из кристаллитов I и II, разделенных исследуемых границей "2", устанавливается так, чтобы под узким рентгеновским пучком "n" находилась непосредственно внутренняя граница "2" раздела кристаллитов. Тогда

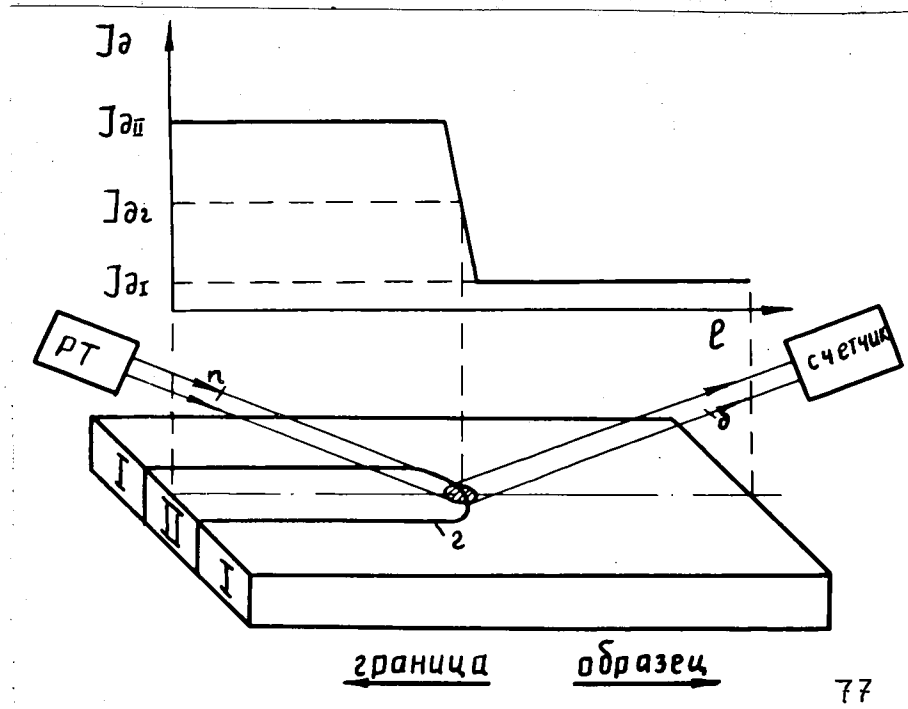


Рис. III-9. Схема изменения интенсивности дифрагированного рентгеновского пучка при перемещении облучаемого участка вдоль оси образца. Зерно II находится в положении, удовлетворяющем условию Вульфа-Брегга.

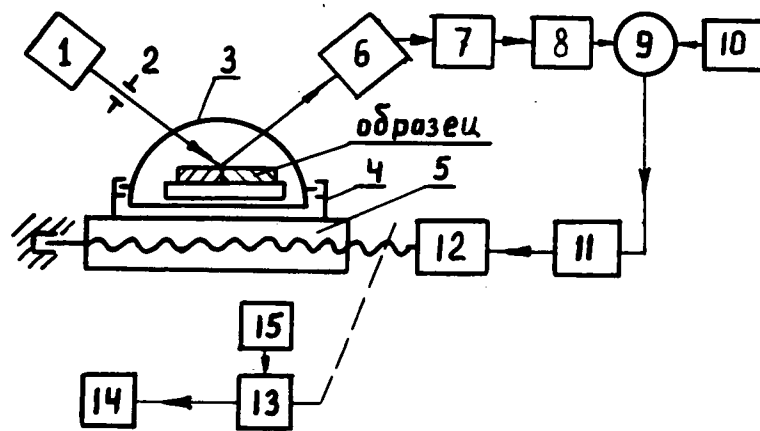


Рис. III-10. Блок-схема установки для непрерывного автоматического слежения за положением движущейся границы зерен.

интенсивность дифрагированного пучка " δ " равна величине J_{δ_2} промежуточной между J_{δ_1} (если бы под пучком был только кристаллит II, находящийся в Бульф-Брегговском положении по отношению к падающему рентгеновскому пучку) и J_{δ_1} (если бы под пучком был только кристаллит I, который не находился в Бульф-Брегговском положении). Смещение границы " 2 " в образце непрерывно компенсируется относительным смещением образца вдоль своей оси так, чтобы величина интенсивности рентгеновского пучка, дифрагированного с облучаемого участка, содержащего исследуемую границу " 2 " оставалась неизменной и равной J_{δ_2} . Таким образом, скорость движения границы " 2 " в каждый момент времени равна скорости движения образца относительно рентгеновского пучка в тот же момент времени, а смещение границы " 2 " за любой промежуток времени равно смещению образца относительно рентгеновского пучка за тот же промежуток времени (если на интенсивность дифракции не влияют другие структурные факторы).

Ш.2.2.6. Рентгеновская установка для исследования кинетики движения внутренних границ раздела в кристаллических телах

На основе вышеописанного принципа нами была разработана и создана установка для исследования кинетики движения внутренних границ раздела в кристаллических телах. На рис.2 представлена ее блок-схема. В разработанной установке можно выделить 2 основные системы.

- Систему непрерывного автоматического слежения за положением движущейся границы раздела и
- систему непрерывной автоматической регистрации положения движущейся границы раздела.

Система непрерывного автоматического слежения за положением

ем движущейся границы состоит из источника рентгеновского излучения I, коллиматора 2, высокотемпературной рабочей камеры 3, гониометрического устройства 4, каретки продольного смещения 5, датчика интенсивности дифрагированного рентгеновского пучка 6, нормализатора импульсов 7, интенсиметра 8, схемы сравнения 9, задатчика уровня интенсивности IO, усилителя мощности II, исполнительного двигателя I2 и работает следующим образом.

Коллимированный рентгеновский пучок падает на исследуемый образец, пройдя через прозрачное для рентгеновских лучей окно (майларовая пленка в нашей установке) высокотемпературной рабочей камеры, причем одно из зерен образца, разделенных исследуемой границей, с помощью гониометрического устройства выводится в Буль-Брегговское отражение. Дифрагированный пучок через аналогичное окно высокотемпературной камеры попадает в датчик интенсивности, сигнал с которого идет через нормализатор импульсов в интенсиметр. С выхода интенсиметра снимается сигнал постоянного напряжения, величина которого пропорциональна интенсивности дифрагированного пучка и зависит от положения границы относительно пучка.

Вначале продольным перемещением каретки граница выводится в некоторое среднее положение относительно падающего рентгеновского пучка, при этом величина сигнала на выходе интенсиметра равна некоторой промежуточной величине между максимальным сигналом (под пучком находится только отражающее зерно) и минимальным (под пучком находится только неотражающее зерно). Напряжение на выходе задатчика уровня интенсивности устанавливается равным напряжению на выходе интенсиметра, отвечающему указанному выше среднему положению границы. При этом сигнал, поступающий с выхода схемы сравнения на исполнительный двигатель через усилитель

мощности, равен нулю, и каретка с образцом неподвижна.

Смещение границы раздела вызывает изменение интенсивности дифрагированного рентгеновского пучка и, как следствие, изменение напряжения на выходе интенсиметра. На выходе схемы сравнения появляется сигнал ошибки, равный разности напряжения с задатчика уровня интенсивности и напряжения с интенсиметра. В зависимости от знака напряжения ошибки, исполнительный двигатель, включенный на выходе усилителя мощности перемещает каретку с образцом в продольном направлении так, чтобы граница снова заняла заданное первоначальное положение относительно падающего пучка, что вызывает устранение сигнала ошибки.

Система непрерывной автоматической регистрации положения движущейся границы раздела состоит из датчика продольного перемещения каретки 13, схемы регистрации продольного положения каретки 14, и стабилизатора 15 напряжения, питающего датчик.

Датчик продольного перемещения каретки представляет собой многооборотный потенциометр, движок которого жестко связан с осью исполнительного двигателя. Сигнал с потенциометра подается на регистрирующий прибор типа КСП-4. Величина сигнала, снимаемого с потенциометра, пропорциональна величине смещения каретки, а, следовательно, и границы, причем коэффициент пропорциональности регулируется величиной тока, проходящего через потенциометр. Таким образом, установка непрерывно автоматически регистрирует зависимость смещения движущейся границы.

Рис. III-11 иллюстрирует внешний вид установки для непрерывного слежения за движущейся границей зерен, а на рис. III-12 приведена электронная схема этой установки. На рис. III-13 представлены полученные по ней некоторые зависимости смещения межзеренной границы в бикристаллах алюминия.



Рис. II-11. Внешний вид установки для непрерывного слежения за движением границ зерен в металлах.

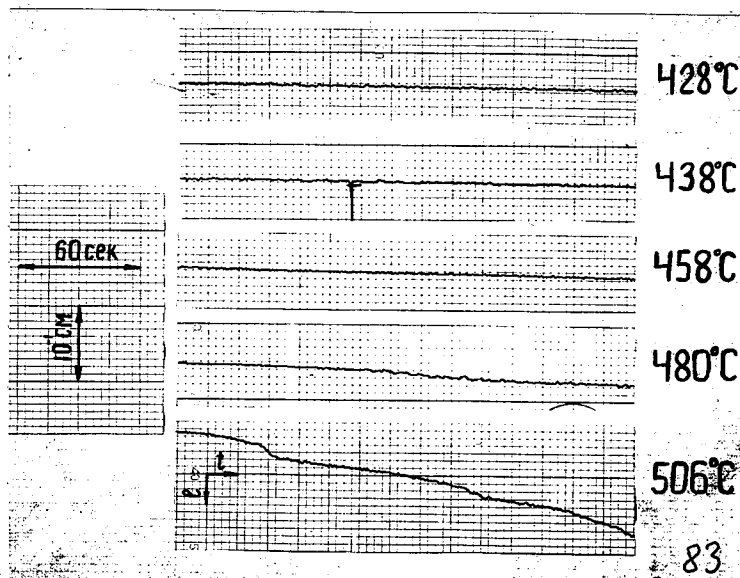


Рис. III-13. Зависимость смещения границы от времени, полученная на установке для непрерывного автоматического слежения за положением движущейся границы (об. №64.2).

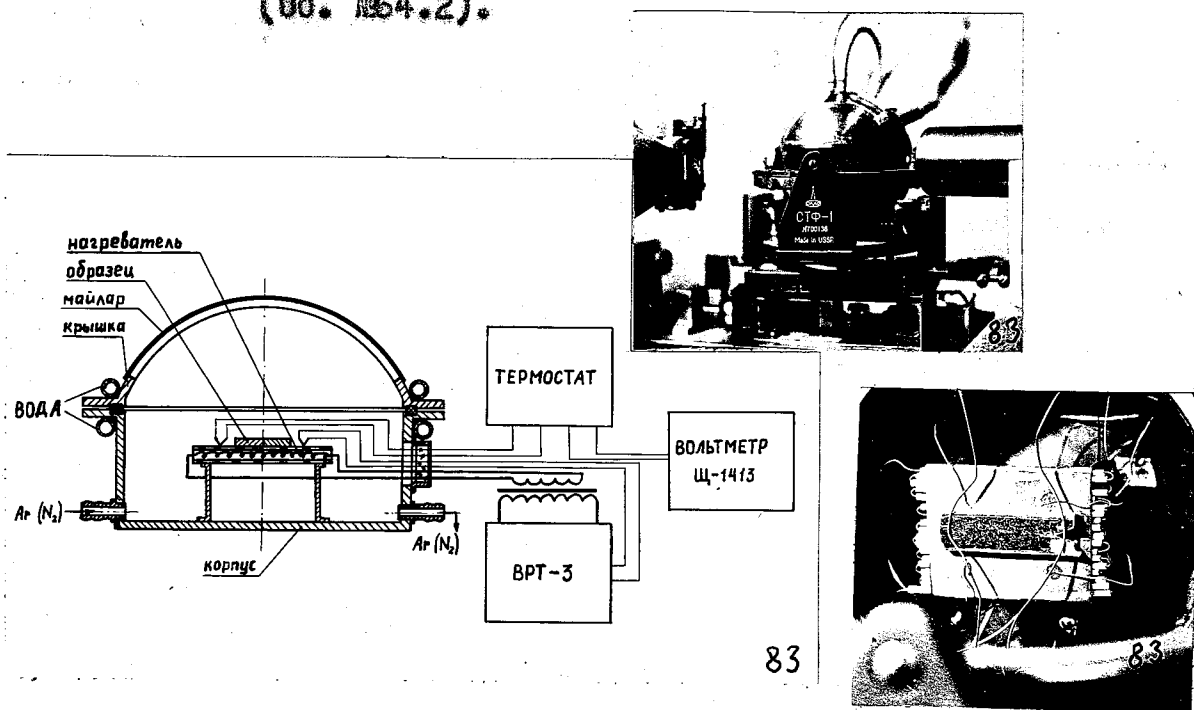


Рис. III-14. Высокотемпературная камера А) схема, б) внешний вид, в) вид галетного нагревателя с образцом.

Отметим, что созданная установка и высокое совершенство выращиваемых бикристаллов позволяют создать контраст между двумя соседними зернами при несовпадении нормальных к облучаемой поверхности кристаллографических осей $>12^\circ$. Описанные ниже методы приготовления и контроля ориентировок бикристаллов гарантирует совпадение этих осей с точностью 1° . Поэтому, несмотря на то, что предложенная схема миграции предполагает коллинеарность осей разворота зерен при изучении границ наклона, мы с успехом использовали данную установку для изучения миграции границ в наших образцах.

Необходимо отметить, что возможности установки шире, чем только исследование движения границ зерен. Она позволяет, например, изучать движение межфазных границ, исследовать кинетику гетерофазной диффузии непосредственно в процессе диффузионного отжига и т.п.

III.5.3. Высокотемпературная камера

Для реализации описанных в III.5.1 и III.5.2 способах миграции границ необходимо создание высокотемпературной камеры, позволяющей обеспечить: 1) создание однородного температурного поля по всей длине образца в широком интервале температур ($50^\circ\text{C} + 1000^\circ\text{C}$), 2) создание и поддержание⁸ течение отжига необходимой инертной атмосферы или достаточно высокого вакуума, 3) регулирование, контроль и изменение температуры отжига в заданном режиме; необходимые скорости нагрева и охлаждения образцов (до $8^\circ/\text{сек}$), 4) возможность наблюдения за перемещением границы с целью фиксации ее положения в заданный момент времени в экспериментах как с оптическим микроскопом, так и с рентгеновской установкой, 5) достаточно низкую температуру на внешней поверхности камеры.

Высокотемпературная камера представляет собой герметичную водноохлаждаемую ячейку (рис. III-14), в которой под небольшим избыточ-

ным давлением находится нейтральная атмосфера. В ячейке помещен нагреватель галетного типа, к корпусу которого приварены две термомомары - одна для регулировки температуры поверхности нагревателя, вторая - для контроля температуры этой поверхности. Напряжение на нагреватель подается с высокоточного регулятора температуры типа ВРТ-3 через разделяющий трансформатор. Точность поддержания температуры выше $\pm 0,5^{\circ}$. Контролировалась температура поверхности нагревателя с помощью вольтметра ш. I4I3. В качестве датчика для регулирования температуры использовалась термомомара ПП-I, для контроля -ХА. Конструкция камеры позволяет исследовать образцы в интервале $50+1100^{\circ}\text{C}$ при одновременном наблюдении за образцами или с помощью оптического микроскопа при увеличении до 200 или с помощью рентгеновской установки.

У камеры, используемой в качестве приставки к оптическому микроскопу, были следующие особенности. Между свободно лежащим на галетном нагревателе образцом и объективом оптического микроскопа помещалось герметически закрывающее ячейку кварцевое стекло. Для наблюдения за образцом использовался оптический микроскоп ОРТО. В качестве нейтральной атмосферы применялся газ аргон марки ОСЧ.

Камера, используемая как приставка к рентгеновской установке, имеет вертикальное положение галетного нагревателя, образец к которому крепится с помощью специальных пружинок.

Герметически закрывающая эту камеру крышка представляет собой полусферу с узкой щелью. Щель закрывается прозрачным для рентгеновских лучей материалом. Мы использовали майларовую пленку, которая приклеивалась к сферической крышке с помощью эпоксидной смолы. В качестве нейтральной атмосферы применялся азот, т.к. он обладает гораздо меньшим по сравнению с аргеном коэффициентом поглощения рентгеновских лучей.

При использовании данной конструкции нагревателя возможны как градиенты температуры в образце, так и разность температур между образцом и поверхностью нагревателя. Для проверки был изготовлен контрольный образец, размеры которого соответствовали размеру рабочего образца. Впрессованные в образцы термодпары, позволяли мерять разность температур как между центром и краем образца, так и между нижней и верхней его поверхностями.

Проведенные измерения показали, что в изотермическом режиме разность температур между образцом и поверхностью нагревателя составляет $9 \pm 10^\circ$ во всем интервале температур, использованном для исследования (см. рис. III-15). Максимальная разница температур между любыми двумя точками образца в изотермическом режиме не превышала 1° (при длине образца в 1,5 см и толщине 0,2 см). В неизотермических режимах градиент температуры по образцу составлял: при нагреве со скоростью $8^\circ/\text{сек} \sim 2^\circ/\text{см}$ при охлаждении со скоростью $4^\circ/\text{сек} \sim 3^\circ/\text{см}$ (Приведенные значения скоростей нагрева и охлаждения были максимальными, которые удавалось достичь на нашей установке).

III.6. Приготовление плоских моно- и бикристаллов с большеугловыми границами определенного типа

Плоские моно- и бикристаллы готовились выращиванием из жидкой фазы методом направленной кристаллизации с охлаждаемой затравкой в горизонтальном контейнере. Процесс приготовления бикристаллов условно можно разделить на 2 этапа: выращивание ориентировочных плоских монокристаллов, используемых при изготовлении затравки для бикристаллов и выращивание плоских ориентированных бикристаллов с границами определенного типа. Во всех необходимых случаях для очистки от грязи поверхности образцов и заготовок и для удаления слоя, наклепанного во время искровой резки, применялось травление в реактиве Б (см. табл. II).

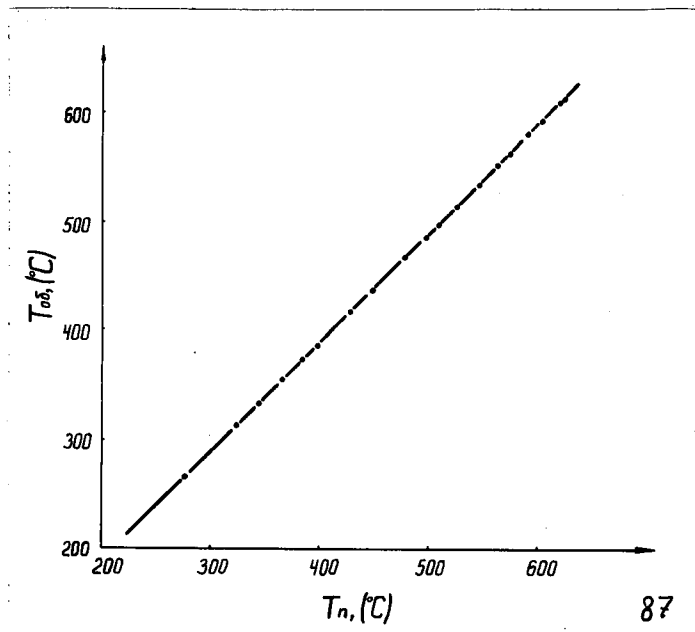


Рис. III-15. Зависимость температуры образца от температуры печи.

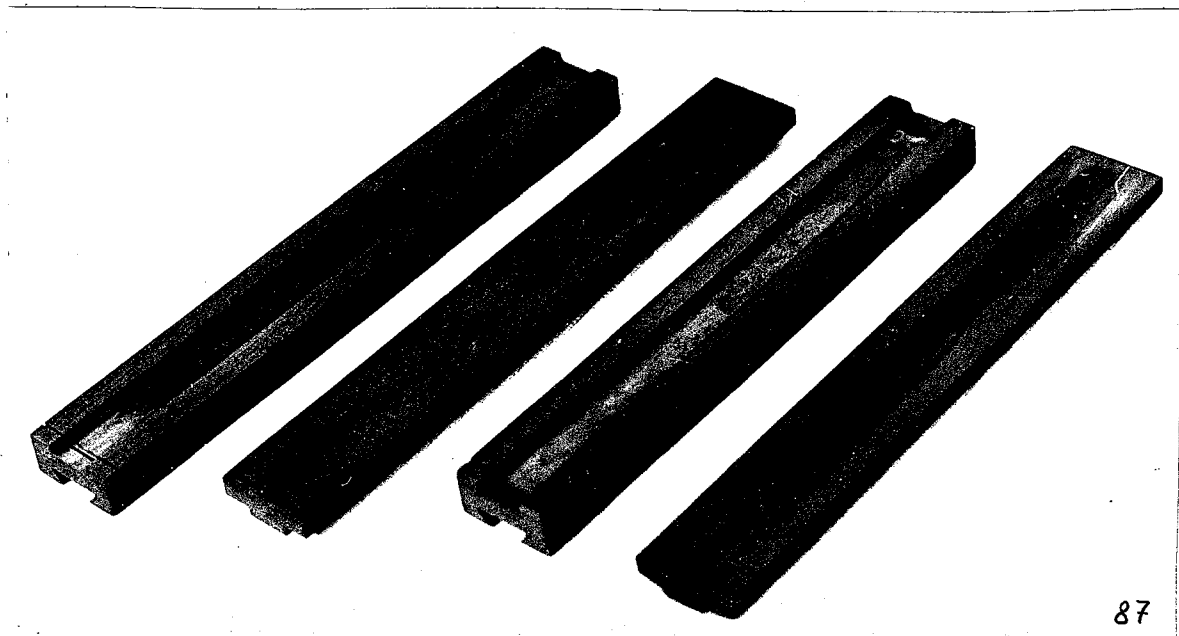


Рис. III-16. Контейнер с крышкой для выращивания плоских моно- и бикристаллов алюминия.

Первый этап - приготовление плоских ориентированных монокристаллов. Из прокатанного до необходимой толщины алюминия (1,842мм) и вырезались плоские заготовки, к острым концам которых приваривались монокристаллические затравки. Присутствие на поверхности алюминия трудно удалимой прочной пленки не дает возможности приварить затравку к заготовке непосредственно в контейнере при выращивании, как это делается, например, в случае меди, поэтому для приваривания затравок к заготовкам использовалась специальная установка. Далее заготовка помещалась в контейнер (рис. III-16) из высокочистого высокоплотного графита марки ВПГ ОСЧ. Контейнер после изготовления подвергался дополнительной очистке в атмосфере хлора. Далее контейнер с заготовкой и затравкой помещался в установку для выращивания кристаллов методом направленной кристаллизации. Монокристаллическая затравка фиксировалась в определенном положении по отношению к контейнеру и помощью водоохлаждаемого приспособления. В качестве нейтральной атмосферы в рабочем пространстве использовался аргон особой чистоты. Температура в рабочей зоне регулировалась с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3. Скорость выращивания ~0,5мм/мин. На рис. III-17 а-в показана последовательность приготовления монокристалла. Таким способом были выращены 2 серии монокристаллов с осями $\langle III \rangle$ и $\langle IIO \rangle$, перпендикулярными плоской поверхности заготовки. Ось роста в первом случае была близка к направлению $\langle I12 \rangle$, во втором $\langle IOO \rangle$.

Второй этап приготовления бикристаллических образцов заключался в выращивании бикристаллов, причем наружные зерна должны иметь одинаковую ориентировку, отличную от ориентировки среднего кристалла. Из выращенных монокристаллов с осями $\langle III \rangle$ и $\langle IIO \rangle$, нормальными к плоской поверхности под разными углами $\angle$ к направлению роста монокристалла вырезались с помощью электроискрового станка монокристаллические затравки (см. рис. III-17г).

Таблица II.

Составы реактивов и режимы травления и электрополирования
алюминиевых образцов (взяты из /116/)

Обозначение реактива	Состав реактива, мл	Цель обработки	Режим обработки			Темпе- ратура °C	Примечание
			Материал катода	напряжение в	плотность тока, а/см ²	Время обра- ботки сек	
А	25HClO ₄ 75C ₂ H ₅ OH	Полировка поверхности	IX18H9T	5+12	0,3+9,4	100+400 30	HClO ₄ должно иметь концент- цию не ниже 70% при T _о реактива > 35° взрыво- опасен; пинцет платиновый
Б	47 HCl 50 HNO ₃ 3 HF	Очистка по- верхности образцов; удаление нанесенного слоя.	-	-	-	20+30 20+30	-
В	50HCl 15HNO ₃ 10HF 25H ₂ O	Выявление границ зе- рен и дис- локаций	-	-	-	5+10 20	Образец предва- рительно подде- гается полиро- вке в реактиве

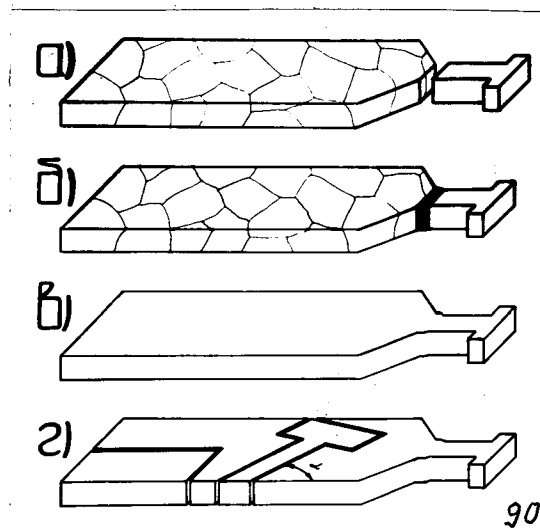


Рис. 3-17. Последовательность приготовления плоского монокристалла: а) исходные заготовки и монокристаллическая затравка; б) заготовка с приваренной к ней затравкой; в) выращенный из данной затравки монокристалл; г) схема получения из плоского монокристалла затравки для бикристалла.

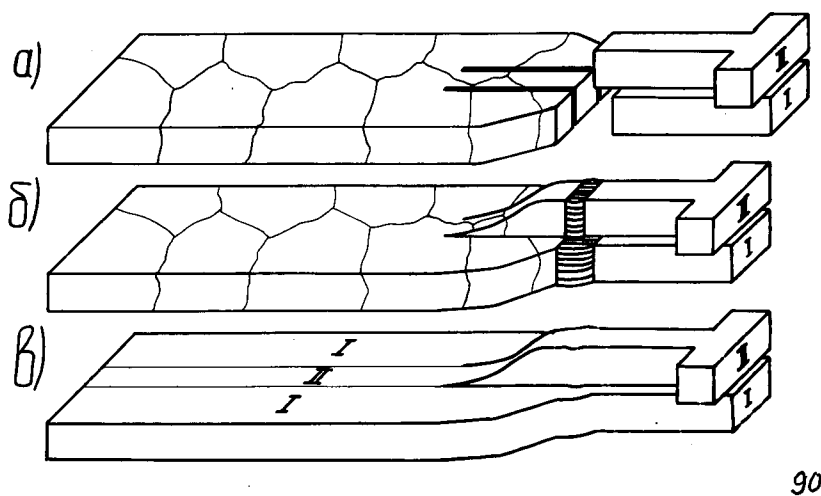
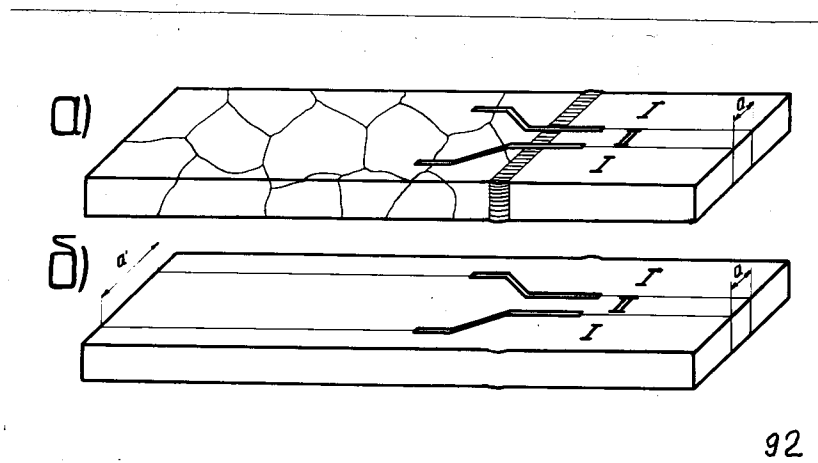


Рис. 3-18. Последовательность приготовления плоских бикристаллов. а) Исходные заготовки и два монокристаллические затравки, б) заготовка с приваренными затравками, в) вид получаемых плоских бикристаллов.

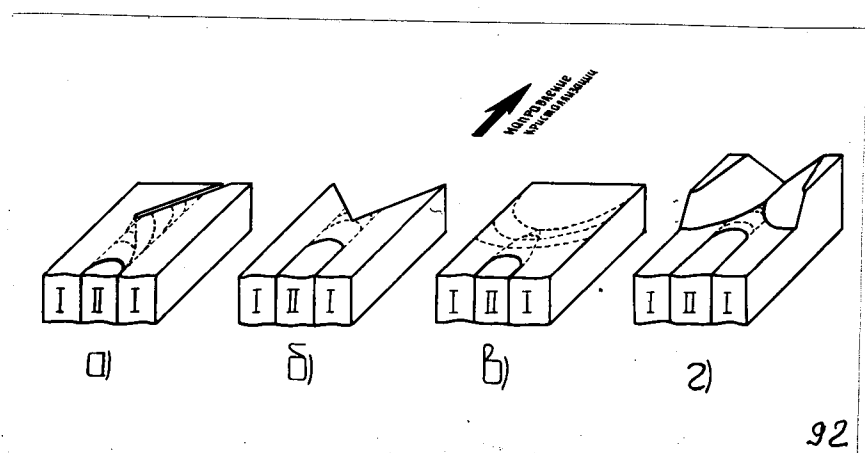
К среднему выступу плоской заготовки (см. рис. III-18a) приваривалась одна затравка, а к крайним - другая. Затравки располагались одна под другой таким образом, чтобы оси $\langle III \rangle$ (или $\langle IIO \rangle$) обеих затравок были перпендикулярны к плоской поверхности заготовки, а сами заготовки развернуты одна относительно другой вокруг этой оси $\langle III \rangle$ (или $\langle IIO \rangle$) на заданный угол α . Расширенные в виде лопаточек участки затравок необходимы для обеспечения более точной коллинеарности осей $\langle III \rangle$ (или $\langle IIO \rangle$). Бикристаллы выращивались так же, как и монокристаллы и в той же установке для направленной кристаллизации с водоохлаждаемой державкой для затравок. На рис. III-18 показана последовательность приготовления необходимых ориентированных бикристаллов.

Ширина "среднего зерна, от которой зависит величина движущей силы, определяется, в основном, шириной среднего выступа вырезанного в заготовке (рис. III-18a). Для определения зависимости скорости V границы от величины движущей силы ΔF нам потребовалась серия образцов с одинаковыми границами, но обладающими разной движущей силой процесса миграции (следовательно, разной величиной σ среднего кристалла). Эта серия образцов готовилась следующим образом. К плоской заготовке приваривался бикристалл с нужной границей. Длина бикристалла, используемого в данном случае в качестве затравки, составляла около 1,5 см. Затем делались две прорези, как это показано на рис. III-19a. Размер между прорезями в заготовке был равен размеру, который необходим для ширины среднего зерна в выращиваемой впоследствии бикристалле. Далее обычным способом выращивался бикристалл. Как правило, размер среднего кристалла получался равным расстоянию между прорезями в заготовке (см. рис. III-19б).



92

Рис. III-19. Последовательность приготовления образцов с данной границей, но разной движущей силой процесса миграции.
 а) Заготовка и бикристалл после приварки; продольные разрезы сделаны для изменения ширины среднего кристалла; б) схема полученного бикристалла с заданной шириной среднего кристалла.



92

Рис. III-20. Способы образования границы в форме полупетли в процессе выращивания бикристалла.

Совершенство выращенных моно- и бикристаллов оценивалось по дислокационным ямкам травления. Последние выявились на поверхности образцов, подвергнутых электролитической полировке (см. табл. II) с последующим травлением в реактиве В (табл. II). Плотность дислокаций как в моно-, так и в бикристаллах была одинакова и составляла $(10^5 + 10^6) \text{ см}^{-2}$.

Блочность кристаллов определялась с помощью рентгеновской топографии. Образцы имеют субструктуру второго порядка: размер блоков $0,05 + 1 \text{ см}$, угол разориентации между ними $< 10'$.

О совершенстве кристаллов говорит, в частности, и тот факт, что при исследовании миграции методом непрерывного рентгеновского слежения, интенсивность дифрагированного пучка $J_{\text{дл}}$ (см. рис. III-9) при сканировании образца вдоль его оси на расстояние 10-15 мм менялась в пределах $5 + 10\%$. (В то же время интенсивность дифрагированного пучка падает до нуля при выведении кристалла из отражающего положения на $8' - 10'$).

III.7 Способы образования замкнутой полупетли границы

Для реализации предложенной методики миграции с постоянной движущей силой необходимо в выращенных бикристаллах соединить две параллельные границы зерен для получения замкнутой полупетли (см. рис. III-1). Ниже приводятся несколько способов осуществления этой задачи.

III.7.1. Создание полупетли в процессе выращивания бикристалла

Один из методов заключается в следующем. В заготовке перед загрузкой ее в контейнер делается под углом $20 - 30^\circ$ по отношению к оси роста прорезь (рис. III-20а). При выращивании бикристалла обе

границы направлялись параллельно оси роста, пересекают прорезь, которая становится для них торцевой поверхностью. Высокая температура (близкая к температуре плавления) этой области бикристалла обеспечивает высокую скорость миграции границ к вершине прорези. Там они, соединяясь, образуют замкнутую полупетлю и двигаются по направлению к затравкам. Вследствие градиента температуры между водоохлаждаемой затравкой и противоположной частью образца, мигрирующий участок границы достигает области с достаточно низкой температурой и останавливается. Вместо косой прорези можно сделать прорезь в виде ласточкина хвоста (рис. III-20б). Прочная окисная пленка, которая практически всегда присутствует на поверхности алюминия, устраняет необходимость в специальных формообразователях.

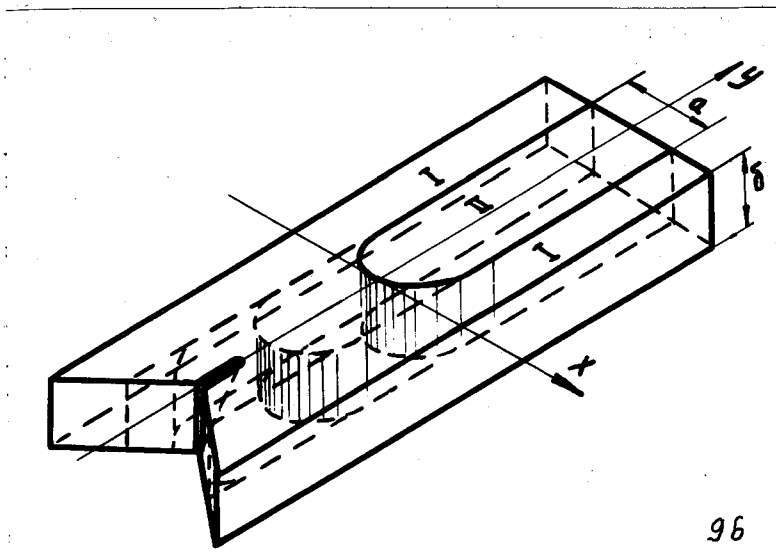
Еще один метод образования замкнутой полупетли в процессе выращивания бикристалла основан на том факте, что изотропная граница зерен всегда выбирает положение, перпендикулярное к фронту кристаллизации /117/. Это следует из того, что такое положение этой границы отвечает минимуму свободной энергии системы - образца. Таким образом, если в процессе выращивания, начиная с некоторого момента, первоначально плоский фронт изогнуть так, чтобы центр кривизны находился в расплавленном участке образца, то обе первоначально прямые границы станут нормальны к фронту кристаллизации и начнут двигаться к центру кривизны фронта вплоть до полного соединения и образования замкнутой полупетли (рис. III-20в). В работе такое искривление фронта создавалось быстрым выведением контейнера из высокотемпературной зоны печи при подходе границы раздела твердый металл - жидкий расплав к концу заготовки. Возможные и другие пути решения этой задачи. Например, можно придать специальную форму контейнеру, при которой

начиная с некоторого момента условия теплоотвода обеспечивают искривление фронта кристаллизации, или укрепить по бокам контейнера специальные холодильники, включенные в заданный момент времени. Другая возможность (которой мы также пользовались) - придать внутренней полости контейнера такую форму, что начиная с некоторого участка границам зерен энергетически выгоднее расти навстречу друг другу (рис. III-20г).

III.7-2. Образование замкнутой полупетли в высокотемпературной приставке к оптическому микроскопу

Выращенному бикристаллу придавалась с помощью электроискровой резки форма, показанная на рис. III-21а. Граница, имеющая после такой операции острый угол с поверхностью клиновидного участка, изгибалась и двигалась к вершине клинообразного паза (что обусловлено стремлением системы уменьшить площадь границ, а следовательно, и свободную энергию). В его вершине два участка границы соединялись и далее двигались как одно целое в форме полупетли. Наклонный паз (вблизи вершины клинообразного выреза) делали для облегчения такого соединения. На рис. III-21б показан один из бикристаллов с границей в форме петли, полученной этим способом.

Другие методы соединения границ в высокотемпературной приставке к оптическому микроскопу, которые мы использовали, основываются на указанной выше особенности изотропной границы изменять свое положение в пространстве так, чтобы быть нормальной к фронту кристаллизации. Например, была изготовлена такая приставка к оптическому микроскопу, которая позволяла в образце при температурах, близких к температуре плавления создать радиальное направленный градиент температуры. Уже градиент незначительной



96

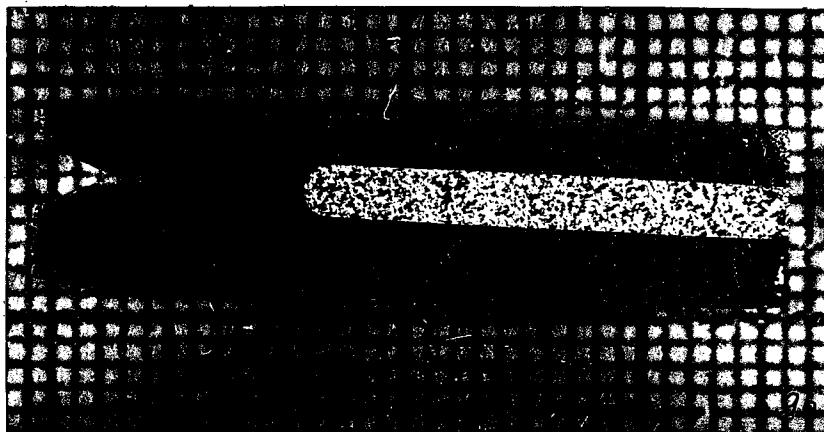


Рис.24. Образование замкнутой полупетли с помощью клинообразного выреза в высокотемпературной приставке к оптическому микроскопу: а) схема образования полупетли, б) вид получаемого образца.

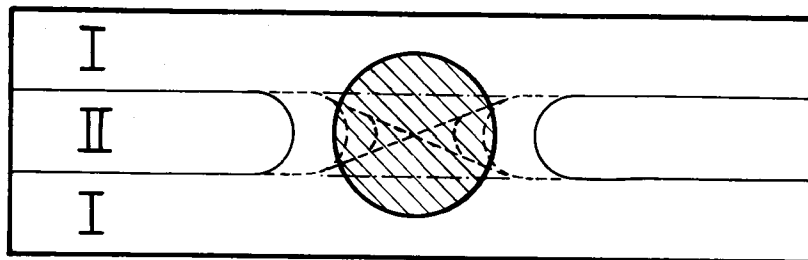
величины ($1+2^\circ/\text{см}$) достаточен для того, чтобы сначала плавился центр образца. Регулируя температуру, размер этого круглого расплавленного участка образца доводился до диаметра на $1+2\text{мм}$ большего ширины среднего зерна бикристалла. Границы зерен, будучи очень подвижны вблизи температуры плавления поворачивались по направлению к центру расплавленной области. При медленном снижении температуры диаметр расплавленной области уменьшался, она стягивалась в точку (центр кривизны), где и происходило необходимое соединение границ с образованием двух полупетель (рис. III-22). Данный процесс прекрасно наблюдается с помощью оптического микроскопа, вследствие чего легко управляем. Существуют и другие варианты, позволяющие расплавить какой-то участок образца в высокотемпературной приставке к оптическому микроскопу, изогнуть фронт кристаллизации и таким образом получить необходимое соединение двух участков границы.

Можно предложить еще ряд способов образования замкнутой полупетли. Например, если продеформировать какой-то участок среднего зерна, то в результате рекристаллизации может образоваться круглое (цилиндрическое) зерно размером равным (или больше) расстояния между параллельными участками границ. В дальнейшем это зерно может стягиваться к центру кривизны. Участки параллельных границ, образующие с данным рекристаллизованным зерном тройные стыки, в центре кривизны соединятся и образуют две полупетли.

III.8. Методы определения разориентировки зерен

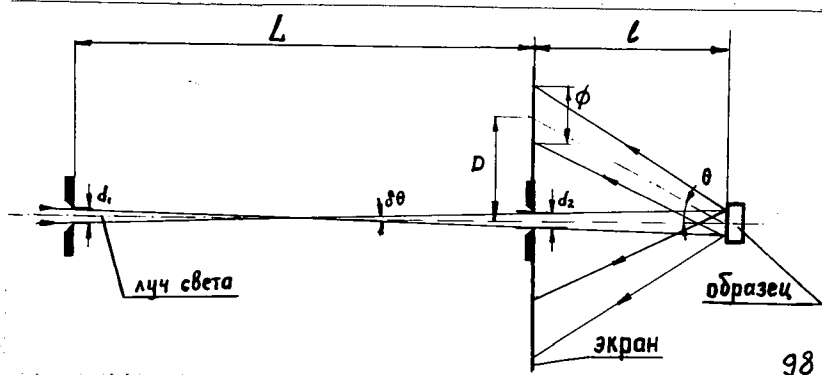
III.8.1. Метод обратной Лауэ-съемки

Для проверки ориентировок выращиваемых монокристаллов и каждого из зерен бикристаллов, а также для определения углов разориентации зерен, использовались два метода: стандартный рентге-

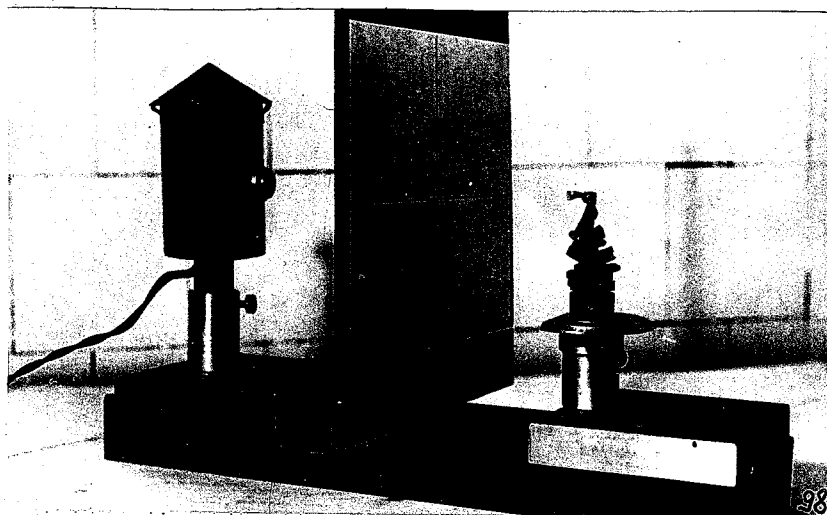


98

Рис. III-22. Схема образования двух полупетель в специальной приставке к оптическому микроскопу (используя градиент температуры между центром и краем образца).



98



98

Рис. III-23. Ход лучей (а) и внешний вид (б) установки для оптического ориентирования моно- и бикристаллов.

нографический по методу Лауэ /118/ (обратная съемка) и световой. С помощью первого контроль образцов производился следующим образом. От выращенного плоского моно- или бикристалла отрезался контрольный образец длиной 7-12 мм. Отполированный (и травленный в случае бикристалла для выявления положения границы) (см. табл. II) образец устанавливался на гониометрической головке камеры РКСО так, чтобы ось роста была параллельна реперной линии на рентгенограмме. На установке УРС-60 с монокристалла делалась одна съемка. С бикристалла делались три последовательные съемки (две с наружных кристаллитов и одна с внутреннего) на три пленки (съемка с обоих наружных кристаллов вызвана необходимостью проверки совпадения их ориентировок). После каждой съемки бикристалла образец перемещался параллельно самому себе так, чтобы под пучком последовательно были зерна. Иногда, при работе с бикристаллами съемки делались таким образом, чтобы центр облучаемого рентгеновским пучком участка находился на границе зерен. Тогда на одной пленке получались две эпиграммы от двух соседних зерен. У проверенных бикристаллов определялись углы разориентации зерен по отклонению реперных линий на двух эпиграммах, полученных от одного из наружных и среднего кристаллов. При этом эпиграммы совмещались таким образом, чтобы идентичные рефлексы совпадали. Отклонение плоской поверхности образца от заданной кристаллографической плоскости не превышало 2° . Точность определения угла разворота зерен $\pm 1^\circ$. Лауэ-методика применялась для окончательного контроля образцов. На всех же промежуточных этапах использовалась созданная специально для этого установка для оптического ориентирования образцов.

Ш.8.2. Световой метод ориентирования моно- и бикристаллов

Установка для быстрого ориентирования моно- и бикристаллов световым методом (рис.Ш-23) была создана в связи с тем, что проверка ориентировки образцов часто является лимитирующим звеном в работе по выращиванию моно- и бикристаллов. Кроме того, необходимо заранее хотя бы приблизительно знать ориентировку образца, чтобы не загружать рентгеновскую установку: заведомо негодными образцами. В литературе имеется мало сведений по этому методу, поэтому необходимо остановиться на нем более подробно.

Световые методы определения ориентировок зерен основаны на том, что при травлении в химических реактивах на поверхности монокристалла появляются так называемые фигуры травления /II6, II9, I20/.

В /II6/ показано, что эти фигуры состоят из ямок травления, ограниченных наиболее плотноупакованными плоскостями. Для ГЦК металлов такими плоскостями являются плоскости $\langle III \rangle$. Сущность метода световых фигур /I2I/ заключается в следующем. Отраженный от поверхности травленного образца пучок света создает на белом матовом экране визуально наблюдаемую фигуру (рис.Ш-24а,б). По ней можно определить отклонение кристаллографической плоскости от освещаемой плоской поверхности образца. Наблюдаемую нечеткость световых фигур можно объяснить многократностью (2,3 и т.д.) отражения светового луча от стенок фигур травления /II8/, (из рисунка Ш-25 видно, что даже в идеально ограниченной плоскостями (III) 4-х гранной ямке происходит по крайней мере 2 преломления светового луча, прежде чем он попадет на экран) и неидеальностью фигуры травления (что вызвано условиями травления

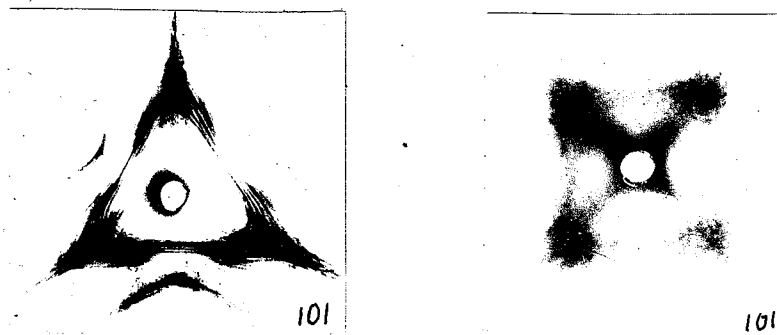


Рис.24. Вид световых фигур, полученных отражением света от травленной поверхности (111) (а) и (110) (б) монокристалла алюминия.

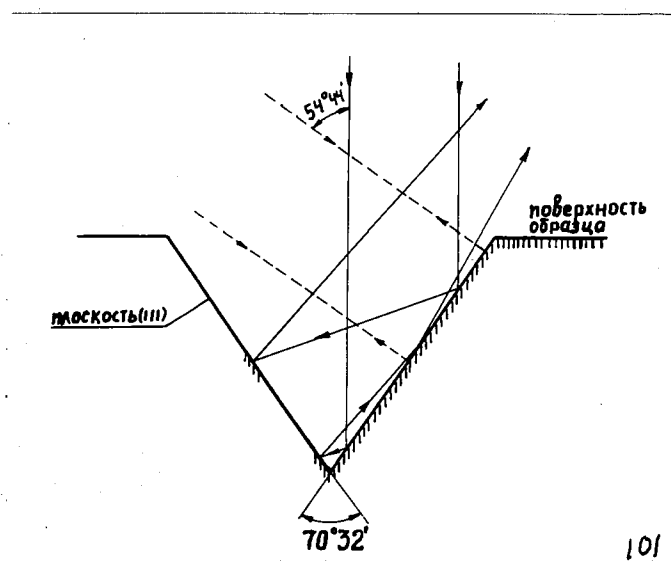


Рис.25. Схема хода лучей $\sqrt{b}$ идеальной 4-х гранной ямки на травленной поверхности (100) в ГЦК металлах.

/122/). Теория не позволяет в настоящее время обоснованно выбрать состав травителя и режим травления, но мы исходили из того, что в быстродействующем реактиве при малом времени травления ямки должны быть близки к идеальным.

На примере идеальной 4-х гранной ямки (рис. III-25) видно, что если образец развернуть по отношению к направлению падения первичного пучка света на угол $54^{\circ}44'$, то луч света отразится только один раз и только от одной плоскости (III) (или от набора параллельных плоскостей $\langle III \rangle$ на террасе неидеальной ямки) и вернется в коллимирующую щель. Сравнивая угол, на который необходимо повернуть образец, чтобы отраженный луч попал в коллимирующую щель, с идеальным углом ψ (см. табл. III) мы получим величину отклонения нормали к плоской поверхности образца от данной кристаллографической оси.

Таблица III.

Угол, на который необходимо развернуть образец для возвращения луча в коллимирующую щель

Кристаллограф. ось, нормальная к плоской поверхности образца	$\langle 100 \rangle$	$\langle III \rangle$	$\langle 110 \rangle$
Угол ψ , на который необходимо развер- нуть образец, чтобы отраженный от систе- мы параллельных плоскостей (III) луч вернулся в коллимиру- ющую щель	$54^{\circ}44'$	$70^{\circ}32'$	$35^{\circ}16'$

В наших опытах для проверки отклонения кристаллографической оси от нормали к плоской поверхности образца, последний подвергался электролитической полировке с последующим травлением в течение 5-8сек (табл. II). Образец устанавливался на гониометрической

головке, чтобы плоская поверхность была нормальна к падающему световому лучу (что контролировалось по отражению светового луча от непротравленного участка полированной поверхности или от приклеенного к поверхности образца зеркальца). По световой фигуре (см. рис. 24) определялось, какая из кристаллографических осей с малыми индексами близка к нормали анализируемой поверхности образца. Затем образец с помощью гониометрической головки поворачивался таким образом, чтобы световой пучок отражался от одной из плоскостей фигуры травления и возвращался в коллимирующую щель. По величинам отклонения измеренных углов ψ от теоретических значений ψ можно определить отклонение кристаллографической оси от нормали к анализируемой плоскости. Для повышения точности измерения применялся также узкорасходящийся лазерный луч от установки ЛГ 56.

В [121], определяя ориентировку монокристаллов Cu и Al по методу световых фигур, автор оценил точность способа в 1° . В нашем случае, учитывая использование дополнительной методики возвращения луча в коллимирующую щель и применение в качестве источника света - лазера, точность определения ориентировки выше 1° .

Необходимо отметить, что на этой установке мы проверяем ориентировку не только алюминия, но и меди, никеля, молибдена. Вся сложность заключается только в подборе соответствующего травителя и режиме травления.

III.9. Анализ примесного состояния образцов

Работа выполнялась на алюминии марки А999. Суммарное содержание примесей в Al этой марки не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ ат.%. Содержание отдельных примесей в образцах определялось масс-спектрометрическим анализом на установке JMS-OIB с искровым источни-

ком. Метод позволяет определять содержание каждого вида примеси. Точность определения содержания примесей составляет 300%. В /123,124/ эта цифра объясняется различными методическими трудностями анализа, например, нестабильностью процессов распыления и ионизации электродного материала в искре. Анализ образцов как перед, так и после экспериментов по миграции показал, что их чистота в процессе миграции не изменялась. Данные масс-спектрометрического анализа ряда образцов, на которых изучены ориентационные спектр подвижности границ наклона $\langle III \rangle$ и $\langle IIO \rangle$, приведены в табл. IV.

Таблица IV.

Химсостав образцов, на которых исследовались ориентационные спектры подвижности границ наклона $\langle III \rangle$ и $\langle IIO \rangle$ в алюминии

№ образца	C, ат.%.10 ⁴							
	Si	P	Cl	K	Ti	Zn	Cu	Fe
12	0,1	< 0,03	1	1	< 0,03	0,1	0,1	0,1
27	0,3	< 0,03	3	1	< 0,03	0,3	1	0,1
29	0,1	< 0,03	3	1	< 0,03	0,1	0,1	0,1
31	0,1	< 0,03	3	1	< 0,03	0,1	0,1	0,1

При изучении эффектов отрыва движущейся границы зерен от облака адсорбированной примеси чистота многих образцов была выше пределов масс-спектрометрии. Поэтому для данного исследования степень чистоты образцов определялась из отношения электросопротивлений $\rho_{293K} / \rho_{4,2K}$ индукционным методом /125/. Появилась потребность установить связь между концентрацией примеси и отношением электросопротивлений.

В /123/ показано, что сопротивление прямопропорционально числу атомов данной примеси, и разные примеси вызывают разное изменение сопротивления в связи с тем, что меняется поперечное сечение рассеяния. Но в чистом материале, в который не вводится специально какая-то определенная примесь, видимо будет усредненная зависимость отношения электросопротивлений от суммарного содержания примесей. Такая зависимость, полученная нами на основе анализа ряда экспериментальных данных /126, 127/, представлена на рис. 26.

Обращает на себя внимание монотонный характер полученной зависимости, позволяющий пользоваться ею в довольно широком интервале концентраций примесей. Измеряя отношение электросопротивлений образцов $\rho_{\text{зсок}} / \rho_{4,2\text{K}}$ и используя график, представленный на рис. III-26, мы могли судить об общем количестве примеси в образцах. Полученные таким образом данные по чистоте образцов, использованных для изучения эффекта отрыва границы зерен от облака адсорбированной примеси представлены в табл. УП.

III.10. Измерение характеристик миграции

При дискретном способе фиксации положения границы, последняя выявлялась по канавкам термического травления (рис. III-2). Для каждого образца при каждой температуре изотермического отжига строились зависимости $l(t)$. l — смещение изогнутого участка границы вдоль оси образца за время t отжига. Это смещение измерялось непосредственно в поле зрения оптического микроскопа с помощью приставки МОВ-I-15^x. Некоторые из зависимостей $l(t)$ представлены на рис. III-3. По наклону прямых $l(t)$ определялась скорость границы при данной температуре. Подвижность A границы определялась как $A = \frac{av}{2}$. Полученная температурная зависимость $A(T)$ перестраивалась в координатах $\lg A - \frac{1}{T}$. В тех

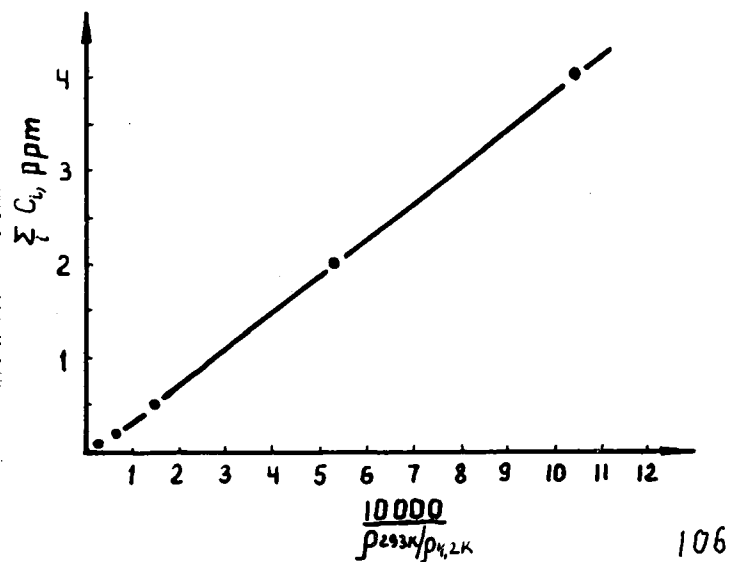


Рис.26. Зависимость $\rho_{293K}/\rho_{4,2K}$ от суммарной концентрации примеси в алюминии (из обработки данных /126,127/).

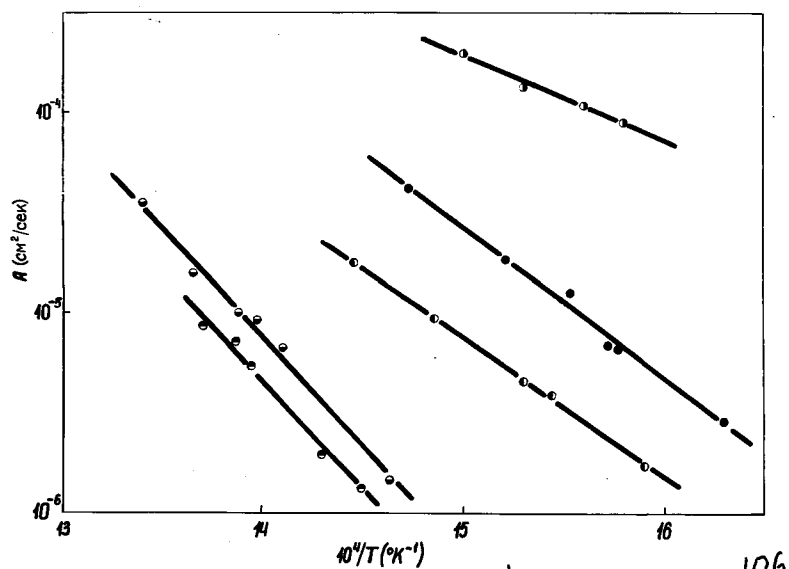


Рис.27. Температурные зависимости подвижности границ (гра-
ницы наклона $\langle III \rangle$)

○ $\psi = 33^\circ$
 ◐ $\psi = 35,5^\circ$
 ● $\psi = 28^\circ$

● $\psi = 36,5^\circ$
 ◑ $\psi = 45^\circ$

случаях, когда в этих координатах зависимость $A(T)$ описывается прямой линией, можно говорить об активационном характере изучаемого процесса. Некоторые из зависимостей $A(T)$ представлены на рис. III-27. Параметры зависимости $\lg A \left(\frac{1}{T} \right)$ определяют энергию активации процесса миграции E и величину предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности. Последние две величины рассчитывались по методу наименьших квадратов. При непрерывной фиксации положения границы на ленте прибора КСП-4 были получены зависимости $\ell(t)$ (см. рис. III-13). Вычисление скорости, подвижности и ее параметров определялось также, как и в способе с дискретной фиксацией положения границы.

III. II. Погрешности измерения

Определение точности эксперимента складывается из точности определения необходимых величин на каждом из его этапов.

1. Погрешности в измерении температуры. Точность поддержания температуры в наших экспериментах выше $0,5^{\circ}$, а точность измерения ее $- 1^{\circ}$; поэтому:

$$\frac{\Delta T}{T} \leq \frac{2}{673} \cdot 100 \approx 0,3\%$$

2. Погрешность в измерении времени отжига. Измерение интервала отжига производилось с помощью секундомера. При средней длительности одного отжига 300 сек:

$$\frac{\Delta t}{t} \leq \frac{0,5}{300} \cdot 100 \approx 0,2\%$$

3. Погрешность в измерении скорости:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta \ell}{\ell} + \frac{\Delta t}{t} \quad (\text{III}-6)$$

Оценим величину $\Delta \ell$. Как показано выше, положение границы фиксировалось снижением температуры образца на $20+30^{\circ}$ в течение

30-35 секунд (рис. III-7). Известно, что скорость движения границы подчиняется уравнению Аррениуса:

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{III-7})$$

В этом случае ошибка в измерении Δl , связанная с необходимостью выявления положения границы

$$\Delta l = \int_0^{t_H} V_0 \exp\left(-\frac{E}{RT(\tau)}\right) d\tau \quad (\text{III-8})$$

Если изменение температуры образца при выявлении положения границы (рис. III-7) аппроксимировать линейной зависимостью, то

$$\Delta l = 2 \int_0^{t_{H/2}} V_0 \exp\left(-\frac{E}{R(\tau_0 + d\tau)}\right) d\tau \quad (\text{III-9})$$

или

$$\Delta l = -2 \frac{\gamma}{\alpha} \left[-\frac{e^x}{x} + \int_{x_1}^{x_2} \frac{e^x}{x} dx \right] \quad (\text{III-10})$$

где $\gamma = -\frac{E}{R}$

$$x = \frac{\gamma}{T_0 + \alpha(\tau/2)}$$

Ошибка в измерении смещения границы $\frac{\Delta l}{l} \leq 5\%$.

Ошибка в измерении скорости. $\frac{\Delta V}{V} \leq 7\%$

Ошибка в измерении энергии активации определяется как средне-квадратичная ошибка по методу наименьших квадратов при определении наклона прямой $\lg V - \frac{1}{T}$:

$$\left(\frac{\Delta E}{R}\right)^2 \approx \frac{\sum (\Delta y_i)^2 \left(y_i + \frac{E}{R} x_i - \bar{y} - \frac{E}{R} \bar{x}\right)^2}{(n-2) \sum (\Delta y_i)^2 (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{III-II})$$

где y_i и x_i — значения функции и аргумента исследуемой зависимости, Δy_i — среднеквадратичная ошибка в измерении i -го значения функции, E — величина энергии активации, полученная ме-

тодом наименьших квадратов, - число значений функции.

$$\bar{y} = \frac{\sum (\Delta y_i)^{-2} y_i}{\sum (\Delta y_i)^{-2}}; \quad \bar{x} = \frac{\sum (\Delta y_i)^{-2} x_i}{\sum (\Delta y_i)^{-2}}$$

Ошибка в измерении величины предэкспоненты определяется как среднеквадратичная ошибка величины отсекаемого на оси ординат отрезка. Последний определяется по методу наименьших квадратов.

$$\Delta \ln A_0 \approx \left(\frac{1}{\sum (\Delta y_i)^{-2}} + \frac{\bar{x}^2}{\sum (\Delta y_i)^{-2} (x_i - \bar{x})^2} \right) \frac{\sum (\Delta y_i)^{-2} (y_i + \frac{E}{R} x_i - \bar{y} - \frac{E}{R} \bar{x})}{n-2}$$

Эти расчеты производились с помощью ЭВМ.

Можно априорно оценить ошибку в измерении энергии активации

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta V}{V_2}}{\ln \frac{V_1}{V_2}} + \frac{2 \Delta T}{T_2 - T_1} + \frac{\Delta T}{T_1} + \frac{\Delta T}{T_2}$$

С учетом вышеполученных значений ошибок в определении скорости и температуры, получаем:

$$\frac{\Delta E}{E} \leq 9\%$$

Ошибка в измерении предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности

$$\frac{\Delta A_0}{A_0} \approx \frac{T_1 \frac{\Delta V}{V_1} + T_2 \frac{\Delta V}{V_2}}{T_1 - T_2} \approx 100\%$$

Материалы данной главы частично опубликованы в следующих работах.

1. В.Ю.Аристов, А.Н.Алешин, Б.С.Бокштейн, Л.С.Швиндлерман.

Кинетические свойства границ наклона <III> в алюминии.

Phys.stat.sol.

(a), 45, №1, 1978.

2. В.Ю.Аристов, Ч.В.Копецкий, Л.С.Швиндлерман. Способ определения скорости движения внутренней границы раздела в твердом теле. Заявка на изобретение №248547 от 6.05.77; положит. решение от 28.02.78г.

Глава 4. ОРИЕНТАЦИОННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОДВИЖНОСТИ ГРАНИЦ НАКЛОНА В АЛЮМИНИИ

IV.1. Результаты экспериментальных исследований подвижности границ наклона

В настоящее время можно, на наш взгляд, выделить следующие основные вопросы, стоящие перед теорией миграции границ зерен: связь кинетических свойств границ зерен со структурой и термодинамическими характеристиками границы; механизм движения границ зерен и влияние на него различных факторов; взаимодействие движущейся границы с точечными дефектами кристалла. Анализ состояния вопроса показывает, что изучение (даже тщательное) подвижности отдельных границ не приводит к решению этих вопросов².

Поэтому нами были изучены ориентационные зависимости подвижности границ наклона в широком интервале углов разориентировки вокруг 2-х осей $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Это, совместно с изученными ранее границами наклона $\langle 100 \rangle / 37-40 /$, позволяет провести сравнительный анализ ориентационных и температурных зависимостей подвижности и ее параметров для основных осей с малыми индексами (подвижность границы наклона $\langle 100 \rangle / 37-40 /$ изучалась с помощью такой же методики миграции, как и в наших экспериментах). Исследование проводилось на бикристаллах алюминия марки А999. Масс-спектрометрический анализ образцов, использованных в данном исследовании, приведен в табл. IV. (Основные примеси: Cu, Zn, Cl, Si, K, Fe, P, Ti). (Изучение влияния примесного фактора на поведение отдельных границ с особыми свойствами в широ-

ж Обзор последних работ с указанной целью дан Хейснером /66/ и Димитровым /128/.

ком температурном интервале, проводилось на образцах с различными содержаниями растворимых примесей. Результаты и обсуждение этого исследования приведены в гл.V). Методика приготовления образцов и миграции исследованных границ описана выше.

а) Исследование ориентационной и температурной зависимостей подвижности границ наклона $\langle III \rangle$

Интервал исследованных углов разориентации зерен вокруг оси $\langle III \rangle$ $16^\circ \pm 60^\circ$. На рис.IV-I представлены ориентационные зависимости энергии активации миграции границ наклона $\langle III \rangle$.

Энергия активации миграции достаточно высока (> 60 ккал/г-ат) для границ в переходной области между малоугловыми и большеугловыми границами. С возрастанием угла разориентации ее величина уменьшается, а затем осциллирует в интервале (18 ± 50) ккал/г-атом. Период осцилляции около 10° ; минимумы отвечают углам $28^\circ \pm 1^\circ$, $38^\circ \pm 1^\circ$ и $46^\circ \pm 1^\circ$. В данном исследовании менялся только один параметр - угол разворота зерен вокруг оси $\langle III \rangle$, которым должна определяться микроструктура границы. Наиболее разработанные теории структуры границ, - геометрическая модель мест совпадения и энергетическая модель структурных элементов. Согласно первой, есть углы разворота зерен, при которых положение некоторых атомов в границе отвечает позициям атомов в решетках как одного, так и другого зерен. Такие границы называются особыми, а степень их совершенства характеризуется величиной Σ - обратной плотностью доли совпадающих атомов двух разделяемых границей решеток при мысленном проникновении одной из них в другую. Согласно этой модели в спектре границ наклона $\langle III \rangle$ должны существовать особые границы. А именно: для углов разворота зерен $60^\circ (\Sigma = 3)$; $38,2^\circ (\Sigma = 7)$; $27,8^\circ (\Sigma = 13)$; $46,8^\circ (\Sigma = 19)$; Считается, что свойства границ, отвечающих углам с $\Sigma > 20$, мало чем отличаются от

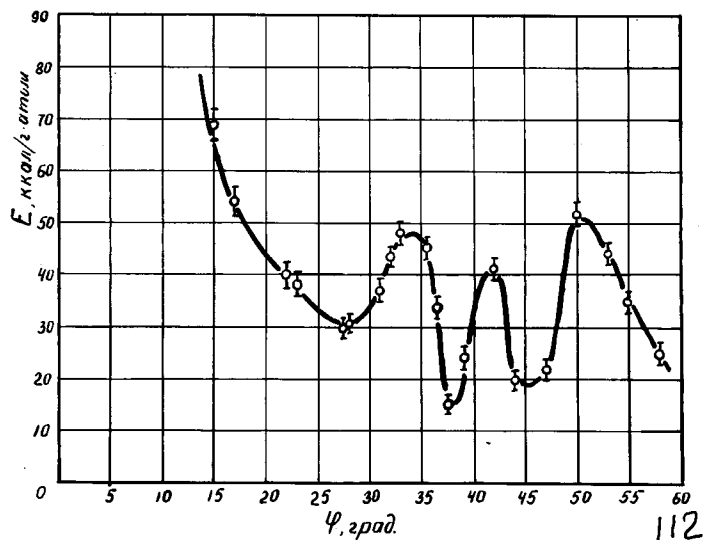


Рис. IV-1. Ориентационная зависимость энергии активации миграции границ наклона $\langle III \rangle$.

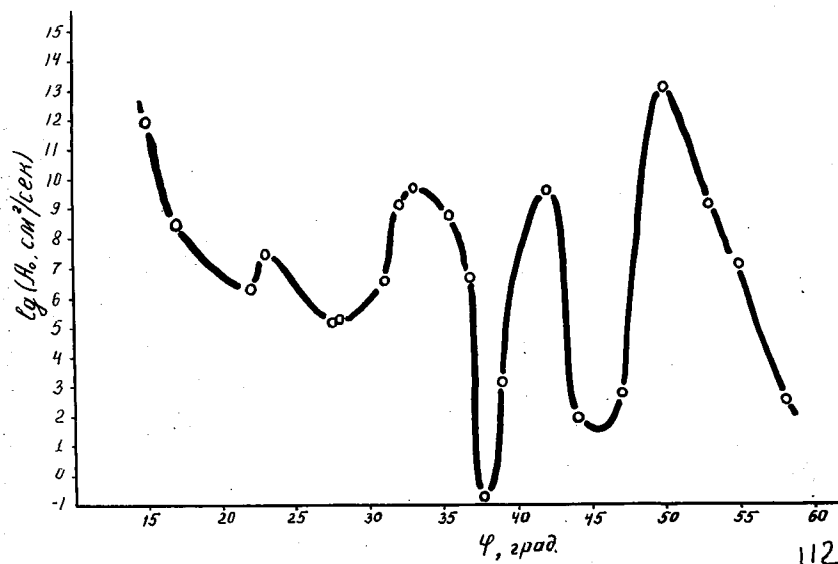


Рис. IV-2. Ориентационная зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности для границ наклона $\langle III \rangle$.

обычных границ, поэтому они, как правило, не выделяются.

Совпадение положений минимумов на зависимости энергии активации от угла разориентации зерен с величинами углов, отвечающих особым границам в модели мест совпадения указывает на существование корреляции между подвижностью границы и ее строением, описываемым этой моделью. Однако эта корреляция прослеживается лишь между особыми границами и близкими к ним по углу разворота зерен. Действительно, граница с углом разворота зерен $45^\circ (\Sigma = 19)$ характеризуется $E = 20 \text{ ккал/г-атом}$, а с углом $28^\circ (\Sigma = 13)$ имеет $E \approx 30 \text{ ккал/г-атом}$. В то же время наиболее совершенная граница с $\varphi \approx 38^\circ (\Sigma = 7)$ имеет $E \approx 18 \text{ ккал/г-атом}$. Таким образом, между геометрической моделью и зависимостью $E(\varphi)$ корреляция не полная. Это понятно: в модели мест совпадения рассматривается структура идеальной неподвижной границы, в то же время совершенно нет сведений о структуре движущейся границы. Отличие особых границ друг от друга естественно гораздо меньше, чем их отличие от границ, далеких от положений соответствия. Возможно, что наши эксперименты не обладают чувствительностью, необходимой для обнаружения этого.

На рис. IV-2 представлена ориентационная зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности для обсуждаемых границ наклона $\langle III \rangle$. Она также носит существенно немонотонный характер и в целом соответствует ходу зависимости энергии активации миграции. При тех же самых углах разворота зерен на обсуждаемой зависимости видны минимумы. Следовательно, предэкспоненциальный множитель в уравнении подвижности тоже связан со структурой границы. Кроме того, как и в случае энергии активации, соотношение в глубине минимумов не соответствует соотношению между обратной плотностью Σ совпадающих узлов, отвечаю-

ших тем же углам разориентировки зерен.

Сравнение двух графиков показывает, что между энергией активации миграции и предэкспоненциальным множителем в уравнении подвижности существует связь. Действительно, как видно из рис. IV-3, $E \sim \lg A_0$. Теоретический анализ подобной зависимости был дан в /39, 68-70/. В /68/ рассматриваемый факт (полученный обработкой рекристаллизационных экспериментов) интерпретировался как подтверждение моттовского механизма движения границы. По Мотту между E и $\lg A_0$ существует линейная зависимость, причем коэффициент пропорциональности равен $2,3 \frac{E_m}{T_m}$, где T_m — температура плавления. В данном случае значение коэффициента на рис. IV-3 отвечает температуре $\approx 450^\circ\text{C}$.

На рис. IV-4 представлена ориентационная зависимость подвижности границ наклона $\langle III \rangle$, которая носит также немонотонный характер. Однако он является более сложным, чем на рис. IV-1 и IV-2.

б) Исследование ориентационной и температурной

зависимостей подвижности границ наклона $\langle IIO \rangle$

Интервал исследованных углов разориентации зерен вокруг оси $\langle IIO \rangle$ — $18^\circ \pm 45^\circ$. На рис. IV-5 представлены ориентационные зависимости энергии активации миграции границ наклона $\langle IIO \rangle$. Зависимость имеет явно немонотонный характер. С увеличением угла разориентации от 18° , энергия активации падает, затем осциллирует, меняясь от 70 ккал/г-атом до 40 ккал/г-атом. В данном исследовании изменялся лишь один параметр — угол разориентации зерен. Для рассматриваемого интервала углов разориентации зерен модель мест совпадения указывает на возможность существования особых границ с углами разориентации зерен $26,5^\circ$ и $38,9^\circ$. Обратная плотность совпадающих узлов соответственно равна 19 и 9.

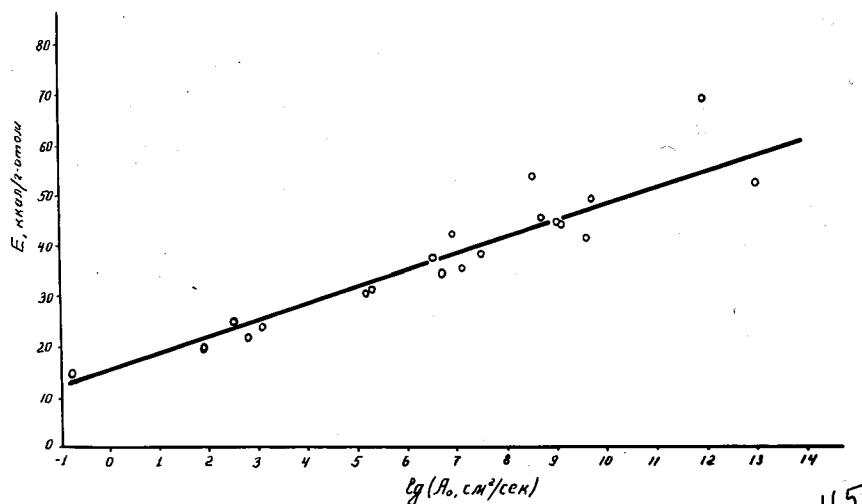


Рис. IY-3. Зависимость энергии активации миграции от пред-
экспоненциального множителя для границ наклона $\langle III \rangle$.

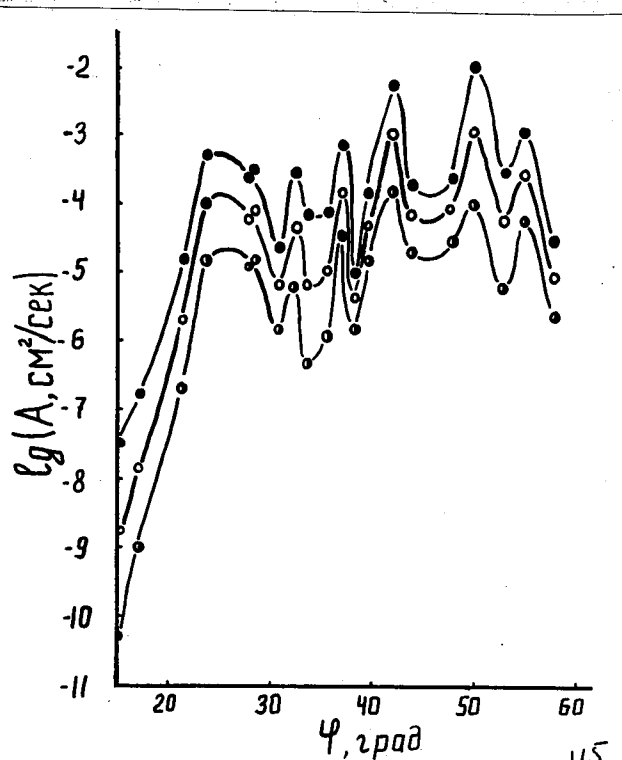


Рис. IY-4. Ориентационная зависимость подвижности границ
наклона $\langle III \rangle$. ($\bullet$ - $T=500^\circ\text{C}$; $\circ$ - $T=450^\circ\text{C}$;
 $\bullet$ - $T=400^\circ\text{C}$).

Из рис. IV-5 видно, что положение минимумов на зависимости отвечает углам $\varphi = 27^\circ \pm 1^\circ$ и $39^\circ \pm 1^\circ$, что хорошо согласуется с углами, соответствующими для особых границ в модели мест совпадения. Таким образом, существует корреляция между энергией активации миграции для границ наклона $\langle 110 \rangle$ и структурой границ в модели мест совпадения.

На рис. IV-6 представлена ориентационная зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности для границ наклона $\langle 110 \rangle$. Зависимость носит также существенно немонотонный характер, вид кривой подобен зависимости $E(\varphi)$. Для тех же самых углов на этой зависимости наблюдаются минимумы. Последнее обстоятельство позволяет сделать вывод, что A_0 для границ наклона $\langle 110 \rangle$ также является характеристикой миграции, связанной со структурой границы.

Аналогия в ходе зависимостей $E(\varphi)$ и $\lg A_0(\varphi)$ дает основание считать, что между этими важными характеристиками существует корреляция. Рис. IV-7 иллюстрирует зависимость $E \sim \lg A_0$. Значение углового коэффициента отвечает температуре 590°C .

Рис. IV-8 иллюстрирует ориентационную зависимость подвижности границ наклона $\langle 110 \rangle$. Немонотонность зависимости также говорит в пользу существования корреляции между подвижностью границы наклона $\langle 110 \rangle$ и структурой границы. Это очевидно, поскольку характеристики, определяющие подвижность (E и A_0) как уже было показано, связаны со структурой границы.

IV.2. Анализ ориентационных и температурных зависимостей подвижности границ наклона $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ в бикристаллах с точки зрения механизма движения границы

В предыдущих параграфах была сделана попытка найти связь

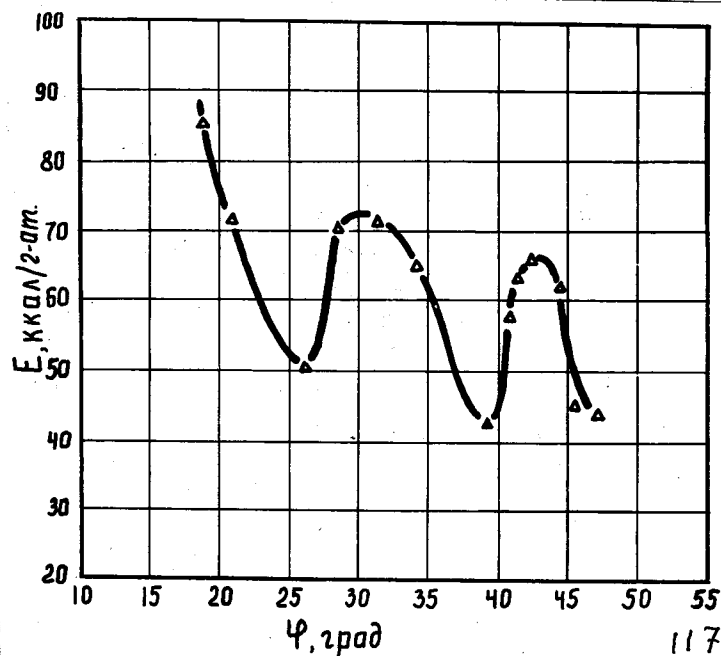


Рис. IY-5. Ориентационная зависимость энергии активации миграции границ наклона $\langle 110 \rangle$.

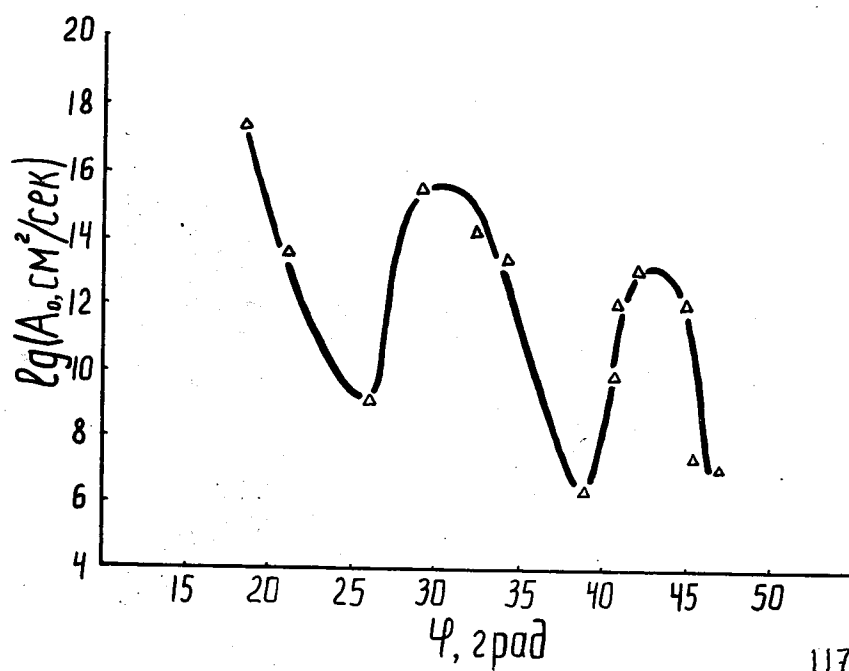


Рис. IY-6. Ориентационная зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности для границ наклона $\langle 110 \rangle$.

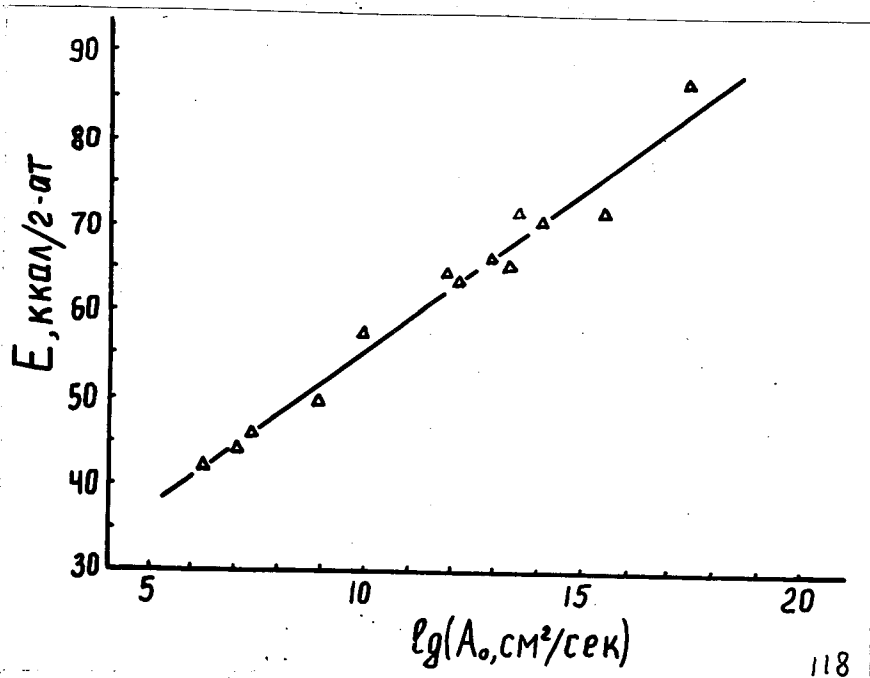


Рис. IY-7. Зависимость энергии активации миграции от пред-
экспоненциального множителя для границ наклона $\langle 110 \rangle$.

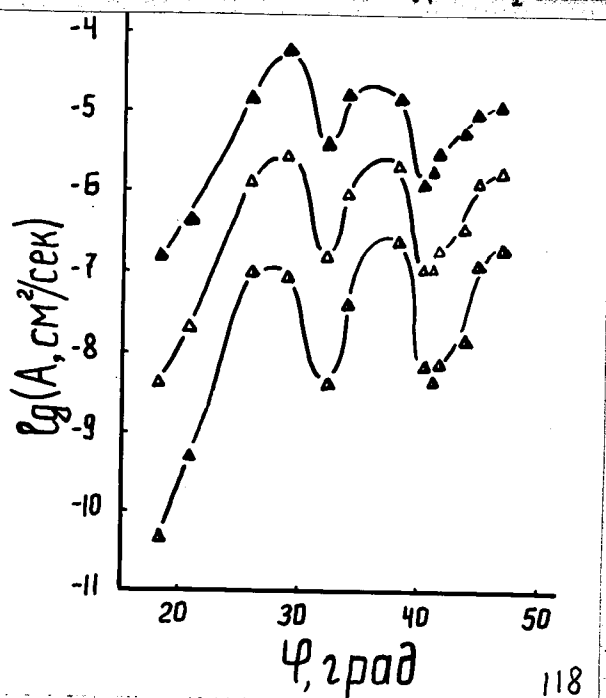


Рис. IY-8. Ориентационная зависимость подвижности границ наклона $\langle 110 \rangle$ ($\blacktriangle - T=500^\circ\text{C}$; $\triangle - T=450^\circ\text{C}$; $\triangle - T=400^\circ\text{C}$).

между движением границы наклона и ее структурой как для границ наклона $\langle III \rangle$, так и $\langle IIO \rangle$. Ранее, в /37/ по такой же методике, какая была использована в нашей работе и на алюминии той же чистоты, проведены исследования движения границ наклона $\langle IOO \rangle$. Попытаемся проанализировать экспериментальные данные для трех осей. На рис. IY-9 + IY-II приведены: а) ориентационные зависимости энергии активации миграции границ наклона $\langle IOO \rangle$ /37/, $\langle III \rangle$ и $\langle IIO \rangle$ (рис. IY-9); б) ориентационные зависимости предэкспоненциального фактора уравнения подвижности границ наклона $\langle IOO \rangle$ /37/, $\langle III \rangle$ и $\langle IIO \rangle$ (рис. IY-10); в) ориентационные зависимости подвижностей границ наклона $\langle IOO \rangle$ /37/, $\langle III \rangle$ и $\langle IIO \rangle$ (рис. IY-II).

Обратим внимание на следующие особенности представленных зависимостей:

1. Для каждого типа оси ориентационные зависимости подвижности и ее параметров носят немонотонный характер. Минимумы на кривых $E(\varphi)$ отвечают границам частичного сопряжения в модели мест совпадения для каждой оси разориентировки соответственно. Эти данные позволяют сравнить различные модели структуры границ зерен. Можно говорить, естественно, только о корреляции между структурой и кинетическими характеристиками границы. Тем не менее видно, что модель мест совпадения лучше согласуется с экспериментом, чем модель единичных сегментов, полученная с учетом потенциалов парного взаимодействия. Отметим, что последняя не предсказывает новых по сравнению с теорией мест совпадения особых границ, но существенно расходится с ней в оценке степени их совершенства.

2. В настоящее время считается общепринятым, что границы зерен обладают периодической структурой. Однако такая точка зрения распространяется в основном на так называемые "особые" границы. Полученные нами результаты убедительно показывают, что кинетичес-

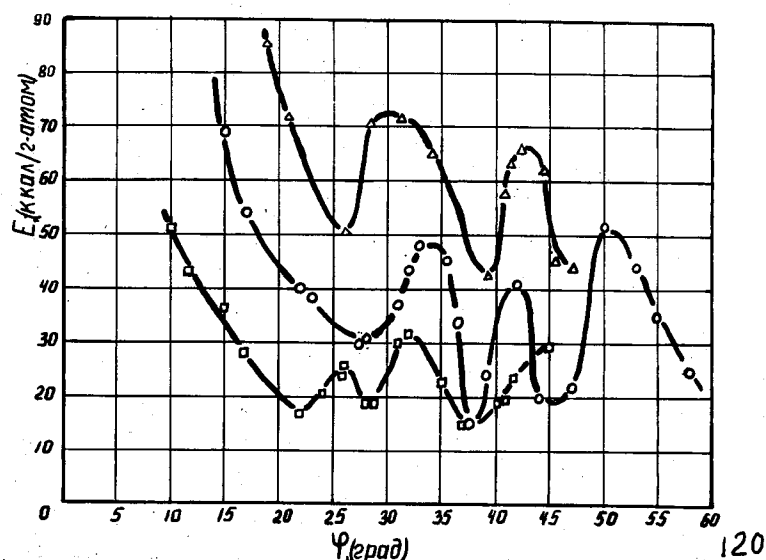


Рис.IV-9. Ориентационные зависимости энергии активации миграции границ наклона $\square$ - $\langle 100 \rangle$ / 37/; $\circ$ - $\langle 111 \rangle$; Δ - $\langle 110 \rangle$.

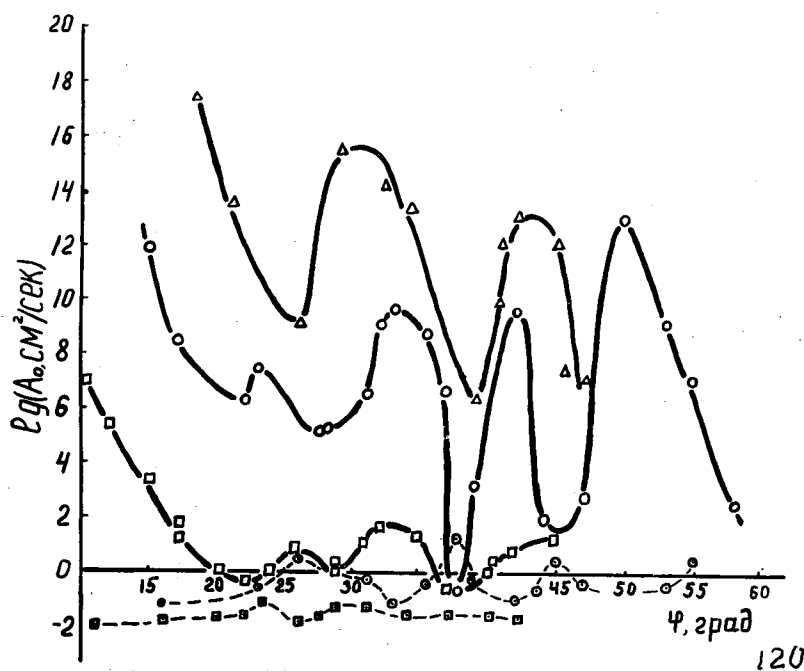


Рис.IV-10. Ориентационные зависимости предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности для границ наклона $\square$ $\langle 100 \rangle$ / 37/; $\circ$ - $\langle 111 \rangle$; Δ - $\langle 110 \rangle$. Пунктиром обозначены значения следующие из теории единичных переходов /формула -2 с учетом I3, I2

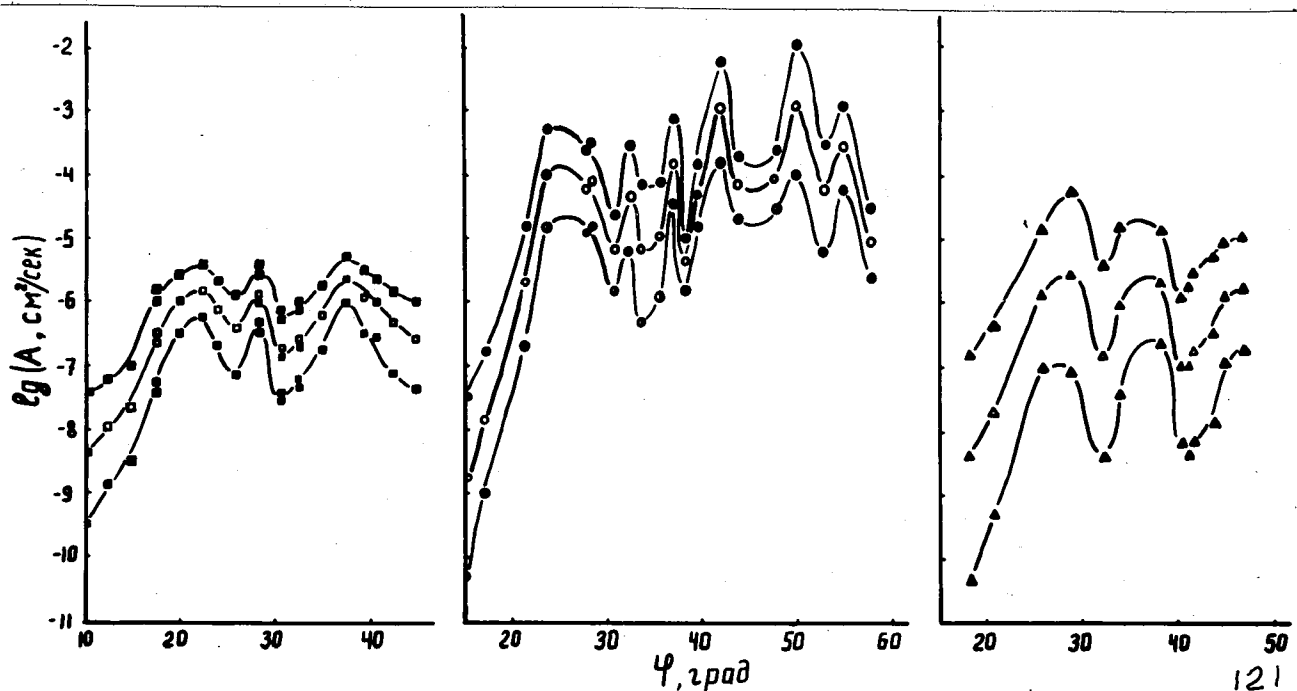


Рис. IV-II. Ориентационные зависимости подвижностей границ наклона

а) $\langle 100 \rangle / 37$

■ - $T=500^\circ C$

□ - $T=450^\circ C$

▴ - $T=400^\circ C$

б) $\langle III \rangle$

● - $T=500^\circ C$

○ - $T=450^\circ C$

● - $T=400^\circ C$

в) $\langle 110 \rangle$

▲ - $T=500^\circ C$

△ - $T=450^\circ C$

▲ - $T=400^\circ C$

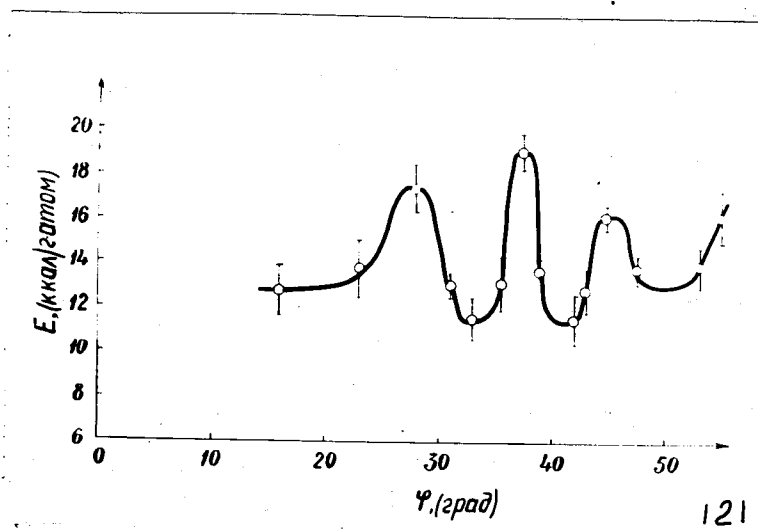


Рис. IV-12. Ориентационная зависимость энергии активации диффузии Zn по границам наклона $\langle III \rangle$ в алюминии /72,129/.

кие характеристики границы существенно зависят от их кристаллографической особенности, в частности, от оси разворота зерен. Этот факт свидетельствует о наличии периодической структуры всех границ наклона (включая границы, далекие от положения хорошего сопряжения).

3. Основная цель работы, как отмечалось, попытаться выяснить, механизм миграции большеугловых границ зерен. В этой проблеме главным является следующий аспект: какими переходами, единичными или групповыми, осуществляется процесс миграции. При этом, значительный интерес представляет анализ ориентационных зависимостей преэкспоненциального множителя в уравнении подвижности. (Наряду с энергией активации, по величине предэкспоненциального множителя можно также делать выводы о механизме процесса). Ниже приводится сравнение наших экспериментальных данных с теориями как единичных, так и групповых переходов.

Анализ результатов на основе теории единичных переходов

В гл. I представлено выражение (I-10) для скорости зернограничной миграции, осуществляемой единичными переходами. В том случае, когда каждый атом только за один прыжок меняет свою позицию от положения характерного для решетки одного зерна к положению, характерному для решетки другого зерна, то в выражении (I-10) Факт. I. Заменяем частоту колебаний атома на дебаевскую ($\nu_D \approx 10^{13} \text{ сек}^{-1}$), тогда верхний предел величины предэкспоненциального фактора в уравнении подвижности:

$$A_o^{\max} = \nu_D \cdot b \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot (kT)^{-1} \quad (I\text{У}-I)$$

Для активационной энтропии можно принять в качестве верхнего предела - величину плавления. В случае металлов $\Delta S_m \approx 2k$, тогда:

$A_0^{max} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^4/\text{эрг.сек}$ (если подвижность $A = \frac{V}{2a}$, $\sigma = 600 \text{ эрг/см}^2$, то $A_0^{max} \approx 10^{-1} \text{ см}^2/\text{сек}$).

Другая оценка этой величины основана на том, что единственным самопроизвольным процессом, определяющим одиночные переходы атомов в твердом теле, является диффузия. Это дает формальное основание представить другое выражение скорости миграции границы (I-I4), из которого

$$A_0^{max} = \frac{D_0}{B} (kT)^{-1} \quad (\text{IV-2})$$

К сожалению, данными о самодиффузии Al по границам зерен мы не располагаем, поэтому сравним с данными о диффузии Zn по границам наклона в алюминии. (Такая оценка даст завышенные результаты по сравнению с самодиффузией). В [13] изучена диффузия Zn по границам наклона $\langle 100 \rangle$ в алюминии, а в [72, 129] - по границам наклона $\langle 111 \rangle$ (рис. IV-12, IV-13). В последнем случае работа проводилась с целью сравнить характеристики диффузии и характеристики миграции. Для этого использовались одни и те же бикристаллы алюминия. Результаты расчета A_0^{max} по формуле (IV-2) для миграции границ наклона 100 и $\langle 111 \rangle$ с учетом этих данных представлены пунктирными линиями на рис. IV-10.

Таким образом, из эксперимента следует, что 1) энергия активации миграции исследованных границ закономерно меняется для каждой из осей разворота зерен, остается для большинства границ существенно выше энергии активации пограничной диффузии; 2) предэкспоненциальный множитель в уравнении подвижности на $2+16$ порядков превышает значение, предсказываемое теорией единичных переходов; 3) между E и $\lg A_0$ наблюдается линейная зависимость.

Все это дает основание полагать, что миграция большинства изученных границ происходит с помощью механизма, отличающегося от механизма единичных переходов атомов. Обнаруженные закономерности харак-

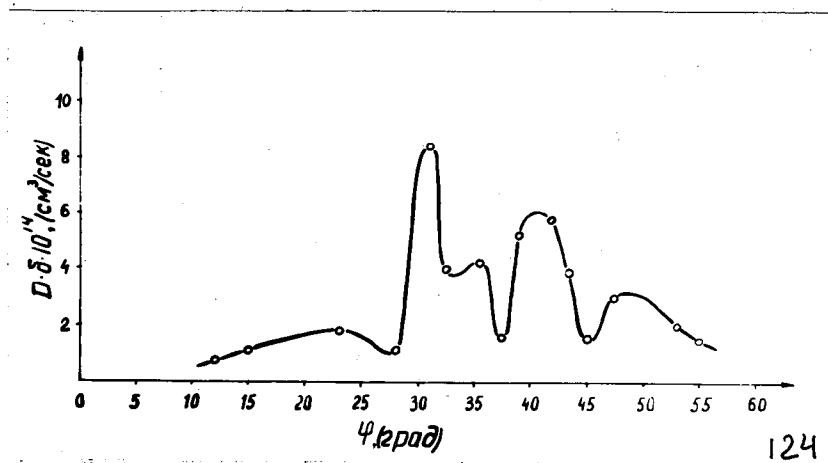


Рис. IY-13. Ориентационные зависимости $D \cdot \delta$ для диффузии Zn по границам наклона $\langle III \rangle$ в алюминии /72, I29/.

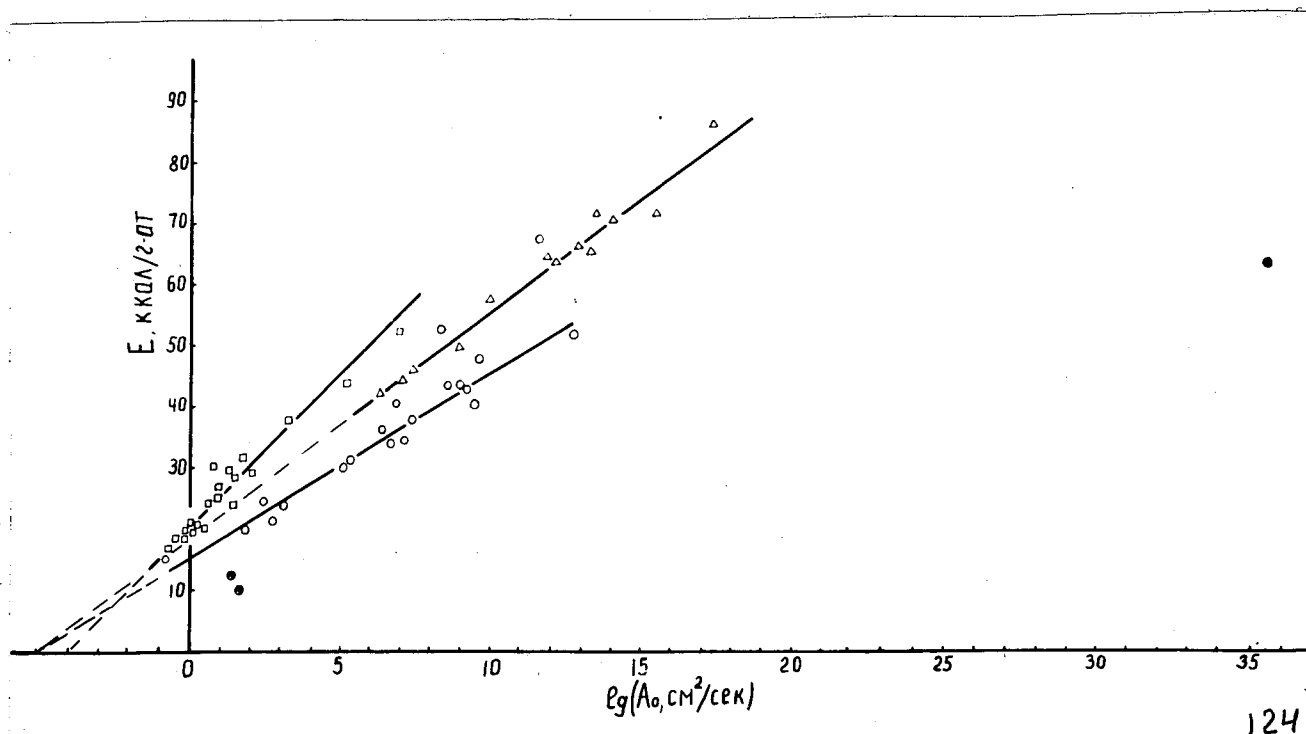


Рис. IY-14. Зависимость энергии активации миграции от предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности для границ наклона в алюминии ($\square$ - $\langle 100 \rangle$ /37/; Δ - $\langle 110 \rangle$; $\circ$ - $\langle 111 \rangle$; $\oplus$ - для низко- и высокотемпературных ветвей; $\bullet$ - для переходной области 38° границы наклона $\langle III \rangle$ зависимости I на рис V-2

терны для механизма миграции, осуществляемой групповыми переходами атомов. Сделанный вывод представляется нам достаточно фундаментальным. Поэтому хотелось бы подробнее обсудить как сами доказательства этого утверждения, так и возможные возражения. Ситуация с высокой энергией активации может иметь место и в том случае, когда миграция границы лимитируется диффузионным движением адсорбированной на ней примеси. Тогда энергия активации процесса равна сумме энергии активации диффузии примеси и энергии связи примеси с границей /45/. Однако максимальное значение этой суммы ($30+35$ ккал/г-ат) значительно меньше величин, наблюдавшихся в наших экспериментах. Предэкспоненциальный фактор для такого движения границы должен иметь значение, равное величине предэкспоненты диффузии /66/. Большие значения как энергии активации миграции, так и величины предэкспоненциального множителя предсказываются теорией отрыва движущейся границы зерен от облака адсорбированной примеси /45, 89-91/. Этот эффект изучен нами экспериментально на границе наклона $\langle III \rangle$ с углом разориентировки зерен 38° и 55° . Оказалось, что область активной десорбции (переходная область между низкой и высокотемпературными ветвями) является весьма узкой ($\approx 30^\circ$). Поэтому мало вероятно, что на 50-ти границах различной структуры в широких и разных интервалах температур, полученная хорошая линейная зависимость $\lg A - \frac{1}{T}$ отвечает области отрыва. Кроме того, трудно ожидать в области активной десорбции четкого соответствия между характеристика подвижности и структурой границы. На рис. IV-14 выделены экспериментальные результаты, относящиеся к низко- и высокотемпературной ветвям и переходной области для 38° границы наклона $\langle III \rangle$, претерпевающей отрыв от адсорбированной примеси. Видно, что точка, отвечающая переходной области существенно отклоняется от прямой $E - \lg A$.

Приведенные соображения являются на наш взгляд достаточно

убедительными. Кроме перечисленных существуют и другие подтверждения нашей точки зрения. Нами исследована зависимость скорости движения границы от движущей силы при постоянной температуре. Экспериментальные результаты хорошо ложатся на прямую $V = A \Delta F$. Это также свидетельствует о том, что исследованные интервалы изменения параметров миграции не лежат в переходной области.

Мы показали, что исследованное нами движение границ не лимитируется диффузией адсорбированных примесных атомов, и не происходит в области активной десорбции. Таким образом, приходим к выводу, что полученные экспериментальные результаты относятся к движению границы, не возмущенному тормозящим влиянием примеси. Это подтверждается также следующим расчетом. Примесь не тормозит границу зерен в случаях: а) $\frac{D_i}{\Gamma_i kT} \gg A_B$, где D_i, Γ_i — коэффициент диффузии и величина адсорбции соответственно (примесь весьма подвижна или ее мало); б) $V_B > f_{\max} \frac{D_i}{kT}$, где $f_{\max}$ — максимальная сила связи атома примеси с границей (примесь в этом случае отрывается от границы). Зная примесный состав образцов и используя данные по диффузии, можно показать, что в условиях наших экспериментов все примеси кроме железа попадают под действие пункта а). Оценка величины $\frac{D_i}{\Gamma_i kT}$ показывает, что она на 6-8 порядков выше экспериментально определяемой подвижности границы. Железо же попадает под действие пункта б) (за исключением тех случаев, когда мы наблюдали отрыв границы от адсорбированных атомов железа).

Сравнение с теорией групповых переходов

Характерной особенностью групповых процессов (по сравнению с единичным) является более высокое значение предэкспоненциального фактора и энергии активации. Вспомним, что по Мотту, процесс миграции происходит следующим образом: жидкая (расплавленная) гра-

ница зерна сдвигает (вырывает) группу n атомов в исчезающем зерне и в то же время кристаллизует подобную же группу на стороне растущего зерна. Такая конкретизация процесса позволяет определить все параметры уравнения (I-16): $E = nL$, $\Delta S = \frac{nL}{T_m}$, где L и T_m - скрытая теплота и температура плавления. Предэкспоненциальный множитель подвижности в уравнении (I-16):

$$A_0 = A_0^* \exp \frac{E}{kT_m} \quad (IV-3)$$

или

$$\lg A_0 = \lg A_0^* + \frac{E}{2,3kT_m} \quad (IV-4)$$

Таким образом, из теории Мотта явно вытекает линейная зависимость между E и $\lg A_0$, причем коэффициент пропорциональности $= 2,3kT_m$. Обработывая экспериментальные данные по рекристаллизации, авторы /69/ обнаружили, что T_m не для всех материалов равна температуре плавления. Для олова, свинца, алюминия величина оказалась весьма близкой к температуре плавления. В то же время данные рекристаллизации меди показали, что $T_m \approx 550^\circ\text{C}$. Эти значения относятся к некоторой усредненной по свойствам и структуре границе. Но T_m может зависеть не только от материала, но и от структуры границы.

На рис. IV-14 приведена зависимость $E(\lg A_0)$, полученная из обработки наших экспериментальных результатов по миграции границ наклона $\langle III \rangle$ и $\langle II \rangle$ в алюминии, и результатов /37/ по миграции границ наклона $\langle I \rangle$. Можно констатировать, что действительно наблюдается хорошая линейная зависимость. Однако коэффициент пропорциональности не является константой, характерной для данного вещества, как должно следовать из теории /34/, а определяется осью разворота зерен. Весьма существенно, что растворимые примеси не изменяют положения прямых на рис. IV-14. На рис. IV-15 приведена прямая для границ наклона $\langle I \rangle$ в образцах алюминия

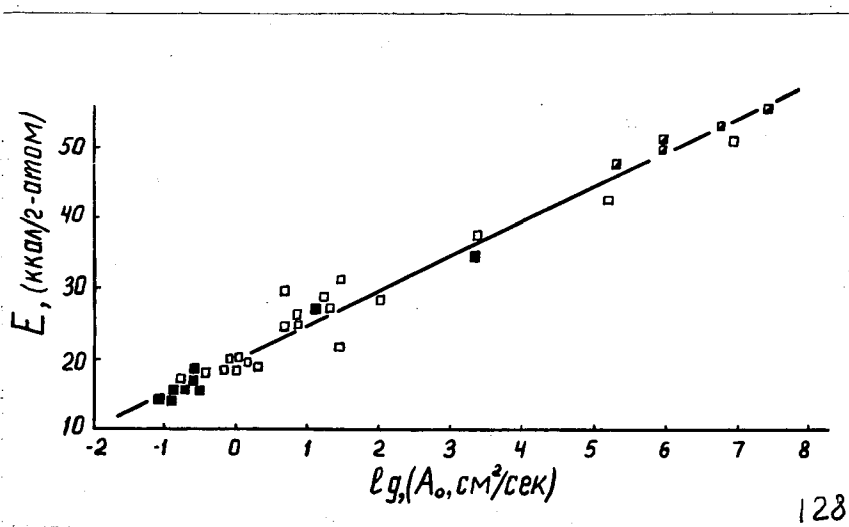


Рис. IY-15. Зависимость энергии активации миграции от предэкспоненциального множителя для границ наклона 100 в алюминии /39/. ■ - 99,99995 ат.% ; □ - 99,9992 ат.% ; ▣ - 99,98 ат.% .

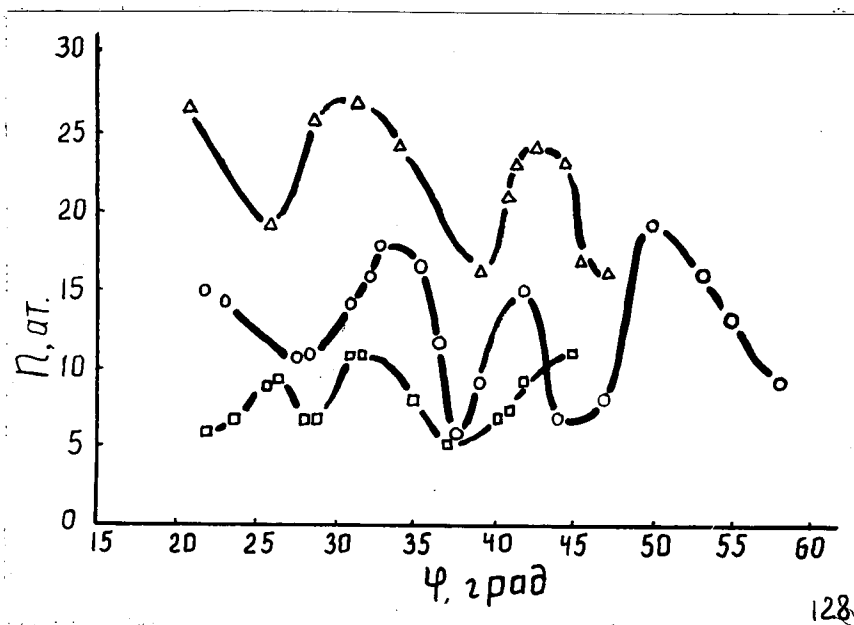


Рис. IY-16. Количество атомов n в группе в зависимости от угла разворота зерен для границ наклона $\langle 100 \rangle / 37 /$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$.

/39/, с концентрацией растворимых примесей в интервале $5 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10^{-2}$ ат.%. Как видим, точки, относящиеся к образцам с существенно различным содержанием примеси, удовлетворительно укладываются на одну прямую. Указанный факт является наиболее убедительным доказательством, что полученная зависимость отражает структурные особенности границ наклона данной оси. Введение растворимых примесей лишь смещает положение точки на прямой $E - \lg A_0$.

В табл.У представлены данные, полученные обработкой экспериментальных результатов, приведенных на рис. IY-9 и IY-14.

Таблица У.

Параметр ур-ия ось (IY-9)	n , ат	T_m , °C	A_0^* , $\frac{\text{см}^4}{\text{эрг.сек}}$	A_0^* , $\frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$ (при $\sigma = 600 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$)
<100>	6 + 11	770	$1,5 \cdot 10^{-7}$	10^{-4}
<111>	6 + 19	450	$1,5 \cdot 10^{-8}$	10^{-5}
<110>	16 + 27	590	$1,5 \cdot 10^{-8}$	10^{-5}

Отличие в наших экспериментах κT_m от κT плавления говорит о том, что при движении границы путем групповых переходов атомов уровень возбуждения, необходимого для перехода группы через границу не соответствует уровню возбуждения этой группы необходимого для ее плавления (как это требует теория Мотта).

Обратим внимание на величину A_0^* . Теория Мотта дает значения $A_0^* \approx 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{эрг.сек}$ (для $n=1$) (Если подвижность $A = \frac{V}{2a}$, $\sigma = 600 \text{ эрг/см}^2$, то $A_0^* \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{сек}$). В табл.У приведены A_0^* для границ наклона <100>, <111> и <110> в алюминии, полученные из эксперимента. Как видим $A_{0, \text{эксп}}^*$ на 3-4 порядка меньше значения $A_{0, \text{теор}}^*$. Для объяснения этого расхождения вычислим вероятность перехода группы из n атомов из зерна в зерно. Для перехода группы

необходима энергетическая флуктуация ΔF^* . Вероятность этого события $W_3 = e^{-\frac{\Delta F^*}{kT}}$. Но для перехода группы атомов необходимо, чтобы каждый атом группы получил при этом смещение в направлении растущего зерна. Пусть χ - вероятность смещения одного атома в нужном направлении /69,70/. Тогда вероятность перехода группы из одного зерна в другое

$$W = (\chi)^n \cdot W_3 = \chi^n \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad (IV-5)$$

Величина $\frac{\Delta F^*}{n}$ характеризует среднюю энергию активации атома в группе. (В теории Мотта она принимается равной теплоте плавления). Выражение для подвижности границы по механизму групповых переходов с учетом (IV-5):

$$A = \frac{bvn}{kT} \chi^n \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad (IV-6)$$

При $\chi = 1/2$ и $n \approx 10$ предэкспоненциальный множитель в (IV-6) по порядку величины равен 10^{-3} , что хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами.

Как мы себе представляем процесс группового перехода и влияние на него различных факторов. Здесь можно выделить два основных аспекта: что представляет собой переходящая группа из n атомов и как на ее размер влияют различные факторы? По современным представлениям границу можно представить как совокупность структурных единиц. Естественно предположить, что размер переходящей группы атомов определяется величиной структурной единицы. Из факторов, влияющих на размер группы рассмотрим два - ориентационный и примесный, как наиболее важные на наш взгляд. Для особых границ величина структурных единиц мала, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными (рис. IV-16). Выше было показано, что в обсуждаемых экспериментах диффузионное торможение границы примесью отсутствует. Однако это не означает, что примесь не влия-

яет на кинетику перехода. Мы полагаем, что влияние примеси сводится к изменению величины параметра n . Адсорбируемая примесь уменьшает энергию границы и тем самым как бы совершенствует ее структуру /64,65/. Поэтому, по мере роста содержания примеси, различие в свойствах особых и неособых границ должны сглаживаться, что наблюдается в эксперименте. Из экспериментальных данных видно, что увеличение содержания примеси приводит к росту параметра n (соответственно к росту энергии активации и предэкспоненциального фактора).

IV.3. Связь подвижности границы со структурой

Выше показано, что полученные экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу миграции границы путем групповых переходов атомов. Можно предположить, что такие группы являются элементами структуры границы. Отметим, что и в теории Мотта группы атомов являлись элементами структуры границы. Микроскопическая теория границ зерен в настоящее время интенсивно разрабатывается, однако не находится еще в такой стадии, когда ее результатами можно уверенно пользоваться для описания термодинамических и кинетических характеристик границы. Поэтому на наш взгляд представляется естественным подойти к вопросу с термодинамической точки зрения.

Если существует зависимость энергии границы от кривизны, то возможна ситуация, когда равновесная форма границы будет представлять собой некоторую периодическую пространственную конструкцию /40/. Ее элемент по смыслу подхода представляет собой элемент структуры границы. Достоинства такого подхода в отсутствии конкретных модельных представлений. Несомненно, с развитием теории структуры границ зерен можно будет более точно определить размер структурных неоднородностей в границе, которые и определяют пере-

ход группы атомов, но в настоящее время проведенный ниже подход является, на наш взгляд, более разумным. Основная трудность состоит в установлении функциональной зависимости $\sigma(R)$. В известное выражение Гиббса-Толмена /130/ в качестве параметра входит некоторая величина $\bar{\delta}$, оценка которой затруднена.

Последнее обстоятельство побудило нас предпринять попытку вывода уравнения Гиббса-Толмена с привлечением термодинамики необратимых процессов. Как известно /131,132/, наличие направленного потока вещества через границу раздела при неравновесных процессах, протекающих на ней, вызывает изменение (уменьшение) поверхностного натяжения σ границы раздела. Величина снижения удельной свободной энергии границы пропорциональна разности химических потенциалов $\Delta\mu$:

$$\Delta\sigma = -M\Delta\mu$$

(IV-7)

где M - число поверхностного переноса, численно равное числу молей вещества, которое нужно перенести через поверхность раздела для увеличения площади поверхности на единицу при $\Delta\mu=0$. Таким образом, уменьшение свободной энергии системы при сглаживании изогнутого участка (уменьшение площади поверхности) должно сопровождаться повышением удельной свободной энергии от некоторого минимального значения (при значении $\Delta\mu$, отвечающему максимальной кривизне) до "равновесного" значения, соответствующего плоской границе раздела. Таким образом, в принципе, может возникнуть состояние, характеризующееся пониженной (по сравнению с плоской поверхностью) свободной энергией.

Допущение возможности существования зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности изменяет вид выражений для разности давлений Δp и химических потенциалов по обе стороны границы раздела:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} + \frac{d\sigma}{dR} \quad (\text{IV-8})$$

$$\Delta \mu = \frac{2\sigma V_a}{R} - \frac{d\sigma}{dR} V_a \quad (\text{IV-9})$$

где V_a - атомный объем. Из (IV-7) и (IV-9) получаем дифференциальное уравнение, описывающее зависимость $\sigma(R)$:

$$\frac{d^2\sigma}{dR^2} + \frac{d\sigma}{dR} \left[\left(MV_a \right)^{-1} + \frac{2}{R} \right] - \frac{2\sigma}{R^2} = 0 \quad (\text{IV-10})$$

Введем безразмерную переменную $\bar{t} = \frac{R}{MV_a}$

$$\frac{d^2\sigma}{d\bar{t}^2} + \frac{d\sigma}{d\bar{t}} \left(1 + \frac{2}{\bar{t}} \right) - \frac{2\sigma}{\bar{t}^2} = 0 \quad (\text{IV-11})$$

Граничные условия:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\bar{t}} \right|_{\bar{t} \rightarrow \infty} = 0 \quad (\text{IV-12})$$

$$\sigma|_{\bar{t}=0} = 0 \quad (\text{IV-13})$$

Условие (IV-13), отмеченное еще Гиббсом [133], вытекает из необходимости стремления к нулю одновременно радиуса кривизны и поверхностного натяжения, что исключает обращение разности давлений в фазах в бесконечность. Принимая во внимание, что уравнение (IV-11) можно представить в виде

$$\frac{d^2\sigma}{d\bar{t}^2} + \frac{d}{d\bar{t}} \left[\left(1 + \frac{2}{\bar{t}} \right) \sigma \right] = 0 \quad (\text{IV-14})$$

с учетом (IV-12) и (IV-13) получаем:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \left[\left(1 - \frac{2}{\bar{t}} + \frac{2}{\bar{t}^2} \right) - \frac{2e^{-\bar{t}}}{\bar{t}^2} \right] \quad (\text{IV-15})$$

или

$$\sigma = \sigma_{\infty} \left[1 - 2 \left(\frac{MV_a}{R} \right) + 2 \left(\frac{MV_a}{R} \right)^2 - 2 \left(\frac{MV_a}{R} \right)^2 e^{-\frac{R}{MV_a}} \right] \quad (\text{IV-15})$$

Выражение (IV-15) представляет искомую зависимость удельной свободной энергии границы раздела от кривизны. В табл. I приведены значения $\sigma(R)/\sigma_{\infty}$ для различных значений параметра $\frac{MV_a}{R}$ (со-

ответственно для уравнения Гиббса-Толмена /130/ - параметр $\frac{\delta}{R}$), вычисленные по уравнениям Гиббса-Толмена и уравнению (IY-15). Как видим, согласие между уравнениями хорошее. Зависимость (IY-15) в общем случае должна изменить равновесную форму границы 740/, определяющейся минимумом функционала свободной энергии границы:

$$F = \iint_D \sigma(R) \sqrt{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2} dx dy \quad (IY-16)$$

(D - область интегрирования). Минимизация функционала осуществлялась численным интегрированием на ЭВМ с учетом зависимости $\sigma(R)$ (уравнение (IY-15)). Результат расчета представлен на рис. IY-17. Из данных расчета следует, что в случае изотропной модели форма поверхности раздела представляет собой сложное образование - статистически закономерно чередующуюся систему выступов и впадин. Существенно, что это представление относится к любой поверхности и получено, так сказать, из первых принципов. Характерный размер выступов (впадин) составляет примерно $2+4 MV_a$. Величина M, как уже упоминалось, равная количеству вещества, которое необходимо перенести через границу раздела для увеличения площади поверхности на единицу при $\Delta\mu = 0$, может быть определена выражением $M = \Gamma_a + \Gamma$, где Γ_a и Γ - величины автоадсорбции и адсорбции примеси соответственно. Для чистого вещества оценка величины MV_a дает величину порядка λ - ширина переходной зоны (толщина границы зерна). Подобный микрорельеф, отвечает наблюдениям структуры с помощью ионной микроскопии /134/.

Элементарным актом нормального смещения такой поверхности является флуктуационный переход впадины - выступа в плоский участок границы с последующей трансформацией его в выступ (впадину) на другой стороне зерна. Свободная энергия активации миграции границы в этом случае равна:

Таблица УІ.

Зависимость поверхностного натяжения границы
раздела от радиуса кривизны

Параметр		
$\frac{MV_a}{R} \left(\frac{\bar{\delta}}{R} \right)$	По уравнению Гиббса-Тол- мена /130/	По уравнению (ІУ-15)
0,00	1,00	1,00
0,01	0,98	0,98
0,02	0,96	0,96
0,05	0,91	0,91
0,10	0,83	0,82
0,20	0,70	0,68
0,30	0,60	0,57
0,40	0,52	0,49
0,50	0,46	0,43
0,60	0,41	0,38
0,70	0,36	0,35
0,80	0,33	0,31
0,90	0,30	0,29
1,00	0,28	0,26

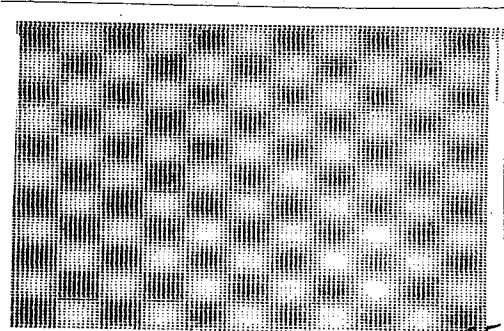


Рис. ІУ-17. Микрорельеф по-
верхности раздела (машинное
моделирование).

$$\Delta F^* = \alpha \sigma_{\infty} \lambda^{*2} N_a$$

(IV-17)

α - постоянный коэффициент, N_a - число Авогадро, λ^* - характерный размер структурного элемента границы.

Тогда скорость миграции границы, определенная методами теории абсолютных скоростей реакций на основе наших уравнений:

$$V = \lambda^* \frac{\Delta F}{kT} \gamma \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad (IV-18)$$

или

$$V = \lambda^* \frac{\Delta F}{kT} \gamma \exp \frac{\Delta S^*}{k} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (IV-18)$$

где γ - дебаевская частота колебаний атомов. По аналогии с уравнением Этваша /135/ запишем:

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{\infty}^0 (1 - \gamma T) \quad (IV-19)$$

где σ_{∞}^0 - энергия границы при 0°K

$$\gamma = - \frac{\partial \sigma_{\infty} / \partial T}{\sigma_{\infty}^0}$$

И поскольку

$$\Delta S^* = - \frac{\partial}{\partial T} (\Delta F^*)$$

получаем

$$\Delta S^* = \alpha \sigma_{\infty}^0 \gamma \lambda^{*2} \quad (IV-20)$$

$$E = \alpha \sigma_{\infty}^0 \lambda^{*2} N_a = \alpha u_{\infty} \lambda^{*2} N_a \quad (IV-21)$$

откуда

$$V = \frac{\Delta F}{kT} \lambda^* \gamma \exp\left(\frac{\alpha \sigma_{\infty}^0 \gamma \lambda^{*2}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\alpha \sigma_{\infty}^0 \lambda^{*2}}{kT}\right) \quad (IV-22)$$

Таким образом

$$A_0 = \frac{\lambda^*}{kT} \gamma \exp\left(\frac{\alpha \sigma_{\infty}^0 \gamma \lambda^{*2}}{k}\right) \quad (IV-23)$$

Тогда зависимость $\lg A_0$ от E должна представлять прямую с угловым коэффициентом $\frac{\chi}{2,3K}$. Используя полученные расчетные формулы, обратимся к экспериментальным данным по зависимости $E(\lg A_0)$ (рис. IY-I4). Во-первых, линейность функции $E \lg(A_0)$ является свидетельством в пользу коллективного механизма миграции границ. Во-вторых, угловой коэффициент прямой $E \lg(A_0)$ для границ наклона определяется исключительно типом оси разориентации зерен и не зависит (см. рис. IY-I5) от чистоты материала. В-третьих, величина нормированного температурного коэффициента удельной свободной энергии границы для границ наклона с данным типом оси разворота зерен не зависит от угла разориентировки зерен и, следовательно, от степени совершенства границы. Абсолютные величины χ для границ наклона соответственно равны:

$$\chi_{\langle 100 \rangle} \approx 0,92 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$$

$$\chi_{\langle 111 \rangle} \approx 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$$

$$\chi_{\langle 110 \rangle} \approx 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$$

Из величины χ можно оценить $\frac{\partial \sigma_g}{\partial T}$, которая оказывается равной ≈ -1 эрг/см².град. Порядок этой величины хорошо согласуется с известными экспериментальными результатами /16/. Полученные уравнения позволяют оценить характерную величину элемента структуры границы. Из (IY-21) получаем $\lambda^* \approx 10^{-7}$ см, что представляется вполне разумным. С этой точки зрения связь энергии активации с углом разориентировки может быть объяснена зависимостью свободной энергии и структуры границы от угла φ - разориентировки зерен.

И последний вопрос, который мы хотим затронуть в этом разделе. Экспериментальные данные /66/ говорят о том, что повышение концентрации вакансий в образце вызывает рост скорости миграции границы. С точки зрения теории движения границы путем единичных переходов этот результат представляется естественным. Действительно, если

движение границы контролируется скоростью диффузии, то повышение концентрации вакансий, увеличивая коэффициент диффузии, должно приводить к ускорению движения границ. В теории движения границы путем групповых переходов атомов такая прямая связь отсутствует. Как же в рамках этой теории может быть объяснен эффект влияния вакансий на скорость движения границы зерна? В работе /86/ показано, что вакансии, как точечные дефекты кристаллической решетки, могут и должны адсорбироваться на внутренних границах раздела, в том числе на границах зерен. Поскольку раствор вакансий всегда можно считать разбавленным, связь между свободной энергией границы зерен и концентрацией вакансий разумно описать уравнением Гиббса в формулировке для разбавленных растворов:

$$\Gamma = - \frac{C_v}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial C_v} \quad (IV-24)$$

где Γ - величина адсорбции вакансий на границе, C_v - концентрация вакансий в объеме образца.

Заметим, что уравнение Гиббса справедливо для равновесных систем. Использовать его для нашего случая, т.е. для различной концентрации вакансий в образце, можно, считая, что граница в каждый момент времени находится в равновесии с объемом образца. Последнее равносильно утверждению, что равновесие между границей и объемом образца устанавливается намного быстрее, чем между объемом и газовой фазой. Авторы /86/ показали, что для получения в явном виде зависимости $\sigma(C_v)$ наиболее разумно использовать для величины Γ в уравнении (IV-24) изотерму Лангмюра

$$\Gamma = \frac{Z b C_v}{1 + b C_v - C_v} \quad (IV-25)$$

где Z - число активных мест (центров) в границе, $b = \frac{(C_v^{\circ})_{гп}}{(C_v^{\circ})_{об}} = b_0 e^{\frac{u}{RT}}$ - адсорбционная постоянная, $(C_v^{\circ})_{гп}$ и $(C_v^{\circ})_{об}$ - растворимость вакансий в границе и объеме соответственно.

Величина $(C_v^0)_{об}$ отвечает равновесной концентрации тепловых вакансий при данной температуре - C_v^p . Из (IY-24) и (IY-25) получаем

$$\frac{z b C_v}{1 + b C_v - C_v} = - \frac{C_v}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial C_v} \quad (IY-26)$$

Интегрируя уравнение (IY-26) в пределах от σ_0 до σ и от C_v^p до C_v , получаем:

$$\sigma - \sigma_0 = -zRT \ln \frac{1 + b C_v - C_v}{1 + b C_v^p - C_v^p} \quad (IY-27)$$

Наиболее важное следствие с нашей точки зрения, вытекающее из уравнения (IY-27), состоит в том, что любое повышение концентрации вакансий в образце сверх равновесной вызывает понижение свободной энергии границы. Таким образом, в рамках нашей теории движения границы, влияние повышения концентрации вакансий связано со снижением величины σ_∞ в уравнении (IY-17) и, следовательно, с уменьшением энергии активации миграции. Так, в частности, для алюминия /86/ при пересыщении $\frac{C_v}{C_v^p} \approx 10^5$ снижение величины σ_∞ составляет 150 эрг/см².

Таким образом, основные выводы, которые мы можем сделать в данном разделе работы, состоят в том, что: полученные нами результаты

1. Не укладываются в рамки теории единичных переходов. Об этом говорят как абсолютные значения предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности границы, так и наличие линейной зависимости $E - \lg A_0$.
2. Полученные результаты качественно объясняются с точки зрения теории движения границы зерен путем группового перехода атомов.
3. Теоретический анализ полученных экспериментальных результатов дан на основе теории миграции, исходящей из представления о границе, как о некотором структурном образовании. Причем элементарным актом миграции является переход не отдельного атома, а струк-

турной единицы, размер которой определяется свойствами границы.

4. Целый ряд доказательств говорит о том, что полученные нами ориентационные спектры подвижности и ее параметров (энергии активации и предэкспоненциальные множители) характеризуют свойства самих границ наклона определенного типа оси разворота зерен, а не является результатом возмущающего влияния примеси.

Основные данные этой главы опубликованы в следующих работах.

1. В.Ю.Аристов, В.Л.Мирочник, Л.С.Швиндлерман. Подвижность межденной границы наклона $\langle III \rangle$ в алюминии. ФТТ, 18, №1, 1976.
2. А.Н.Алешин, В.Ю.Аристов, Б.С.Бокштейн, Л.С.Швиндлерман. Кинетические свойства границ наклона $\langle III \rangle$ в алюминии. Phys.stat.sol.(a), 45, №1, 1978.
3. В.Ю.Аристов, Ч.В.Копецкий, Л.С.Швиндлерман. Подвижность границ наклона $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle III \rangle$ в алюминии. Сб. Тезисов II Konferenz "Metallkundliche Probleme der Werkstoffentwicklung" ГДР, Фрайберг, 1977.

Глава У. ЭФФЕКТ ОТРЫВА ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН ОТ ОБЛАКА АДСОРБИРОВАННОЙ ПРИМЕСИ

Благодаря явлению адсорбции даже в самых чистых веществах содержание примесных атомов на границах зерен может быть достаточно большим и оказывать влияние на их свойства. Физическую основу взаимодействия движущейся границы зерен с примесью можно описать следующим образом.

При движении границы зерен происходит диссипация свободной энергии в результате различных процессов, которые связаны с диффузией атомов примеси вслед за границей и перестройкой атомов самой границы. В предположении независимости протекания этих процессов, полная диссипация энергии в единицу времени

$$W = W_B + \sum_i W_i \Gamma_i \quad (У-1)$$

где $W_B = f_B \cdot V$ - диссипация энергии при движении "чистой" границы; $W_i = f_i V$ - диссипация энергии в результате диффузии атомов примеси i -го сорта; f_B - результирующая сила, тормозящая движение чистой границы; f_i - сила диффузионного торможения атома примеси. Согласно уравнению Эйнштейна

$$f_i = \frac{V k T}{D_i} \quad (У-2)$$

где D_i - коэффициент диффузии примесных атомов i -го сорта. Тогда

$$W_i = \frac{V^2 k T}{D_i} \quad (У-3)$$

Аналогично

$$W_B = \frac{V^2}{A} \quad (У-4)$$

где A - подвижность чистой "границы".

Диссипированная движущейся границей свободная энергия равна работе внешней движущей силы ΔF .

$$W = \Delta F \cdot V \quad (У-5)$$

Сравнивая (У-1) и (У-5) (с учетом (У-3) и (У-4)) получаем

$$\Delta F \cdot V = \frac{V^2}{A} + \sum_i \frac{V^2 \kappa T \Gamma_i}{D_i} \quad (\text{У-6})$$

Откуда

$$V = \frac{\Delta F}{\frac{1}{A} + \kappa T \sum_i \frac{\Gamma_i}{D_i}} \quad (\text{У-7})$$

Для простоты ограничимся рассмотрением одного сорта атомов примеси и случаем, когда $A \gg \frac{D}{\Gamma \kappa T}$ (движение границы лимитируется диффузией примеси). Тогда получаем уравнение Люкке-Детерта:

$$V = \frac{\Delta F D}{\Gamma \kappa T} \quad (\text{У-8})$$

С другой стороны, для движения примесного атома вслед за границей, на него согласно (У-2) должна действовать пропорциональная скорости сила. Поскольку величина силы взаимодействия примеси с границей не может быть больше некоторого значения (см. рис. У-1), то при скорости, большей, чем

$$V_{\text{крит.}} = f_{\text{max}} \frac{D}{\kappa T} \quad (\text{У-9})$$

примесь уже не сможет двигаться вслед за границей - произойдет отрыв границы от облака адсорбированной примеси. Это явление может иметь равнообразный характер. Однако, если есть большой разброс в энергии взаимодействия примеси с границей, отрыв может происходить постепенно в некотором интервале параметров, которыми согласно (У-7) являются движущая сила, температура и количество примеси.

Исследование явления отрыва движущейся границы от примеси может явиться тонким инструментом изучения структуры границы и некоторых характеристик взаимодействия ее с примесью, например:

- 1) Энергию связи примеси с границей,
- 2) Величину адсорбции примеси на границе,
- 3) Число активных мест в границе,

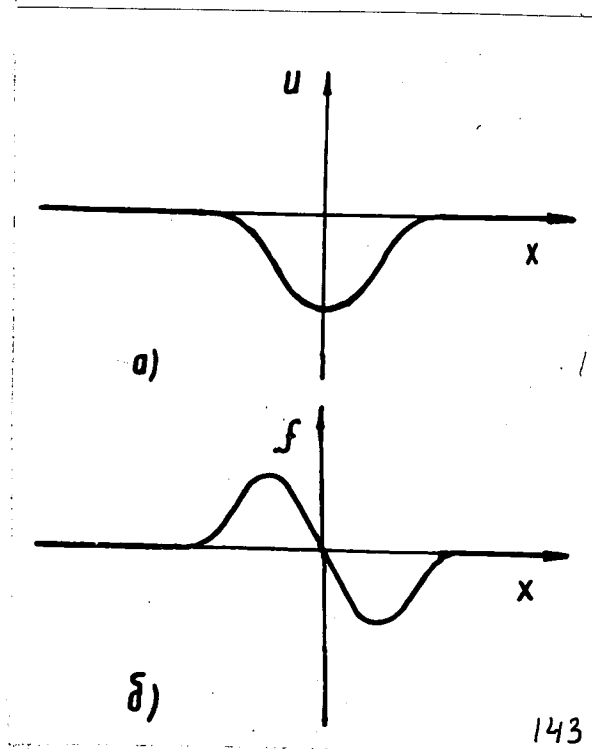


Рис.У-1. Взаимодействие примесного атома с границей.

а) потенциал U

б) сила f , действующая на примесный атом со стороны границы.

4) Какая примесь ответственна за торможение в данном эксперименте.

Возможные направления поиска эффекта могут быть определены из общих термодинамических соображений. Хочется отметить, что эффект отрыва примеси от границы является яркой иллюстрацией принципа максимальной скорости убыли свободной энергии системы или принципа промежуточного равновесия [112, 136]. Суть его состоит в том, что система при заданных термодинамических силах стремится достичь равновесия кратчайшим путем. Другая формулировка — система на пути к равновесию стремится в каждый момент занять состояние с наиболее низкой свободной энергией. Адсорбция примеси на границе вызвана стремлением понизить свободную энергию границы; отрыв примеси от границы повышает поверхностную энергию границы, но резкое повышение подвижности позволяет системе быстрее понижать ее свободную энергию за счет уменьшения объема зерна с более высоким значением удельной свободной энергии.

Ниже изложенные соображения выражены количественно. Величина скорости изменения свободной энергии F системы (на единицу площади границы) в момент отрыва отрицательна:

$$\frac{dF}{dt} = -\Delta F V + \frac{d\sigma_v}{d\Gamma} \frac{d\Gamma}{dt} < 0 \quad (Y-10)$$

где Γ — адсорбция (по Гиббсу) на границе. С учетом адсорбционного уравнения Гиббса в приближении лангмюровской адсорбции и теории Люкке-Детерта получаем:

$$-\frac{d\Gamma}{dt} > \frac{A \Delta F^2}{z \bar{b} c k T} \quad (Y-11)$$

где $\bar{b}$ — адсорбционная постоянная, z — число активных центров в границе.

Из (Y-11) следует, что эффект отрыва движущейся границы зерен от адсорбированной примеси скорее всего может реализоваться в среде с малым содержанием примесных атомов для высокоподвиж-

ной границы с низкой адсорбционной способностью.

Экспериментально эффект отрыва границы зерен от примесной атмосферы был исследован нами на одиночной границе наклона $\langle III \rangle$ с углом разориентировки 38° в бикристаллах Al различной чистоты (табл. УП). Движение этой границы исследовалось при постоянной движущей силе процесса миграции, описанной выше. В наших экспериментах при $\sigma = 600 \text{ эрг/см}^2$ /113/ $\Delta F = 6 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^2$. Содержание растворимой примеси определялось по данным масс-спектрометрического анализа и из отношения электросопротивлений $\rho_{293K} / \rho_{4,2K}$ на основании данных, приведенных в /126, 127/. Ниже на примере образца П приведен химический состав исследуемых образцов, ат. % : $Si = 1 \cdot 10^{-5}$, $Zn = 1 \cdot 10^{-5}$; $Fe = 1 \cdot 10^{-5}$; $P < 3 \cdot 10^{-6}$; $Cu = 1 \cdot 10^{-5}$; $Ti < 3 \cdot 10^{-6}$; $K = 1 \cdot 10^{-4}$; $Cl = 1 \cdot 10^{-4}$. Температурные зависимости подвижности границы приведены на рис. У-2. Характерной особенностью зависимости $A(T)$ является резкое изменение подвижности в достаточно узком температурном интервале, определенном для каждой кривой. Наблюдаемый эффект отождествляется нами с эффектом отрыва движущейся границы от облака адсорбированной примеси. Различие в энергии активации высоко- и низкотемпературной ветвей, как и наблюдаемый на кривой П гистерезис, могут быть объяснены теорией взаимодействия движущейся границы с примесью.

Полученные данные позволяют определить, в рамках описанных представлений, адсорбционные и кинетические характеристики границы и примеси. Обработка экспериментальных результатов производилась по теориям Дюкке - Детерта и Дюкке-Штыве.

Схема расчета в общих чертах отвечает работе /90/ и приведена ниже на примере обработки кривой П (рис. У-2). (Результаты расчетов для других кривых см. табл. УШ). Определение коэффициентов $\bar{\rho}$ и $\bar{\sigma}$ уравнения (1-20) производится следующим образом.

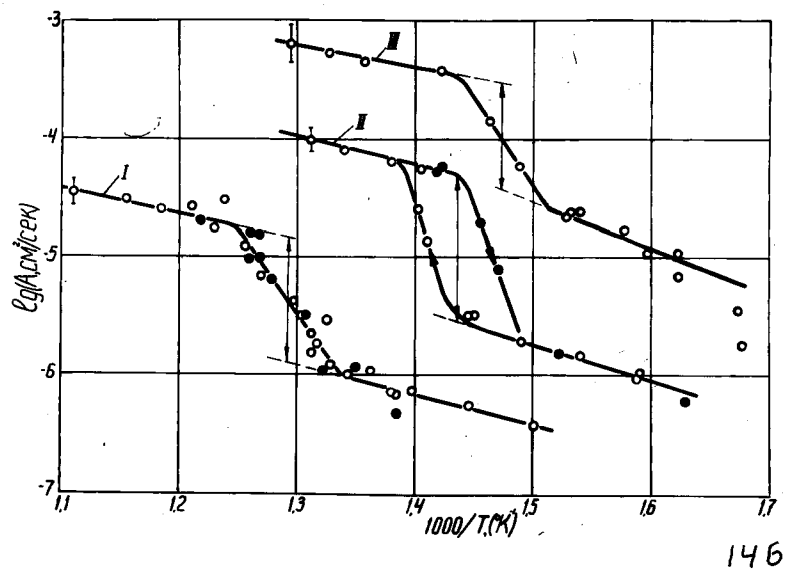


Рис.У-2. Температурная зависимость подвижности 38° -границы наклона $\langle III \rangle$ в алюминии. I-III образцы различной чистоты.

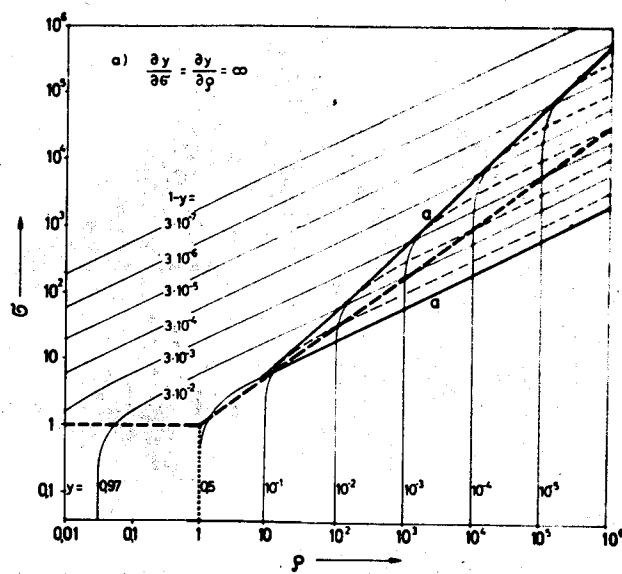


Рис.У-3. Номограмма для нахождения значения функции $y = y(\bar{\sigma}, \bar{p})$ (уравнение (I-20)) /90/.

1) Для нижней ветви кривой можно считать, что $V \ll V_F$ и, таким образом, $y = \frac{V}{V_F} \ll 1$. Из (I-20) получаем

$$\bar{\rho} = \frac{1}{y} \quad (Y-I2)$$

Откуда из соотношения скоростей "чистой" границы и границы с примесью при температуре отрыва T_0 получаем $\bar{\rho} = 25$.

2) Используя результаты численного решения уравнения (I-20) (рис. Y-3), находим $\bar{\sigma} : \bar{\sigma} = 12$

3) Из выражений для $\bar{\rho}$ и $\bar{\sigma}$ получаем уравнение

$$2\eta K = \frac{\Delta F \bar{b}^3}{c k T} \cdot \frac{\bar{\rho}}{\bar{\sigma}} \quad (Y-I3)$$

где $\bar{b}^3$ - атомный объем.

Используя графическую зависимость $2\eta K(\eta)$ /90/ (рис. Y-4) по известному из (Y-I3) значению $2\eta K$ находим соответствующее ему значение η :

$$\eta = \frac{U_0}{k T_0} \quad (Y-I4)$$

где T_0 - температура отрыва.

Вычисление величины $2\eta K$ требует знания той примеси, от которой, собственно, и отрывается граница в данном эксперименте. Пока таких данных нет, естественно считать, что такой примесью является наиболее концентрированная примесь. Тогда из данных о хим. составе образца II (см. выше) получаем $C = 3 \cdot 10^{-7}$, $2\eta K = 8,7$;

$\eta = 2,5$; $U_0 = 3,5$ ккал/г-атом; $K = 1,74$.

4) Верхняя ветвь кривой характеризует движение "чистой" границы. Поэтому в рамках теории Локке-Штыве параметры верхней ветви кривой определяют коэффициент диффузии и энергии активации диффузии атомов матрицы в граничной зоне:

$$a) D_m = \frac{V_F K T_0}{\Delta F \bar{b}^2} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{сек} \quad (Y-I5)$$

в) энергия активации диффузии атома матрицы в граничной

Таблица УП.

Анализ экспериментальных результатов по теории Люке-Детерга

Образец харак- теристика	I	II	III	I-II	II-III	I-III
$\rho \cdot \kappa / \rho_{4,2K}$	2400	5700	12000			
$\Sigma C_L, ppm$	1,5	0,7	0,3±0,4			
$Q, \frac{Kcal}{г-ан}$	-	-	-	13000	11000	12000
Z, cm^{-2}	-	-	-	$2 \cdot 10^{10}$	10^{11}	$5 \cdot 10^{10}$

зоне определяется по энергии активации миграции границы после отрыва E_F :

$$Q_m = E_F + RT_0 = 12,1 \text{ ккал/г-атом} \quad (Y-16)$$

б) предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии атома матрицы

$$D_{m_0} = D_m e^{Q_m/RT_0} = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{сек} \quad (Y-17)$$

5а Из выражения для определяем коэффициент диффузии атомов примеси, движущихся за границей:

$$D = \frac{2\lambda K^2 D_m}{\bar{\rho}} c \quad (Y-18)$$

где $\lambda = \frac{d}{b}$ - полуширина междоузельной границы. Для $\lambda = 1$ получаем $D = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$. Энергия активации Q диффузии примесных атомов определяется по энергии активации E_L миграции границы с примесью:

$$Q = E_L + U_0 - 2RT_0 \approx 15,8 \text{ ккал/г-атом} \quad (Y-19)$$

Предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии примеси

$$D_0 = D e^{\frac{Q}{RT}} = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$$

Подобными характеристиками гетеродиффузии в алюминии обладают Fe, Co, Ni, Mo, Cr. В соответствии с данными химического анализа можно сделать вывод, что в наших экспериментах адсорбированной примесью, от которой отрывается граница, является железо. Действительно, параметры гетеродиффузии Fe в Al [137]: $D_0 = 4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$, $Q = 13,9 \text{ ккал/г-атом}$. В то же время остальные примесные элементы (Zn, Cu и т.д.) имеют резко отличные от полученных значений параметры D_0 и Q : так, для гетеродиффузии Cu в Al: $D_0 = 0,15 \text{ см}^2/\text{сек}$, $Q = 30 \text{ ккал/г-атом}$ [137], для гетеродиффузии Zn по 38° границе наклона в Al: $D_0 = 15,4 \text{ см}^2/\text{сек}$, $Q = 19 \text{ ккал/г-атом}$ [72, 129] и т.д.

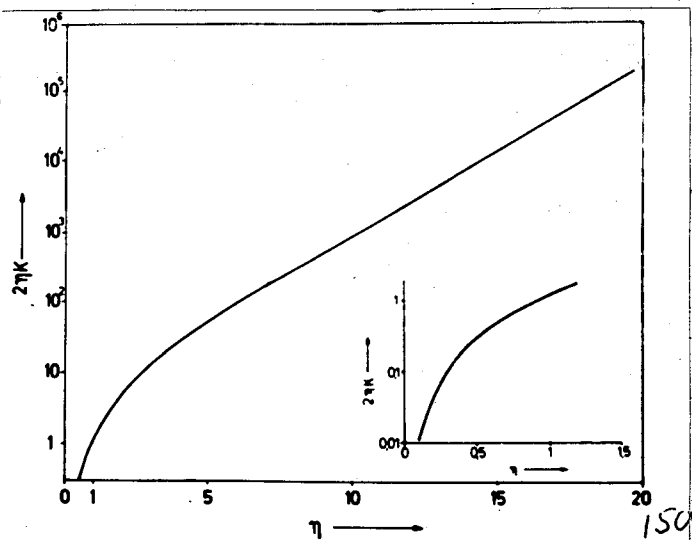


Рис.У-4. Функция $2\eta K$ (уравнение (I-21) /90/.

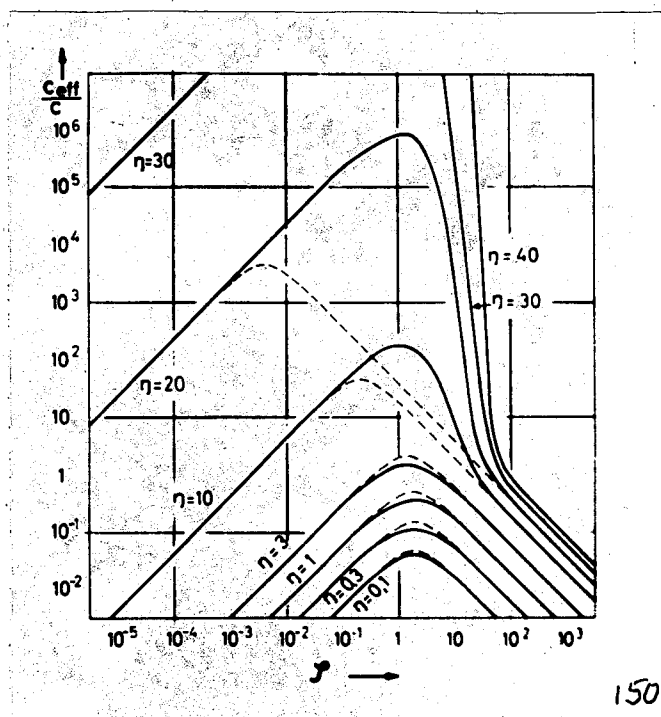


Рис.У-5. Эффективная концентрация примеси в границе зерен как функция приведенной скорости границы, полученная на основе континуальной теории /90/.

Это заставляет нас пересмотреть результаты предыдущего расчета в свете нового значения концентрации примеси - концентрации железа: $C \approx 1 \cdot 10^{-7}$. Тогда: $2\eta K = 26$; $\eta = 4,0$; $U_0 = 5,6$ ккал/г-атом; $K = 3,25$; $D = 1,4 \cdot 10^{-12}$ см²/сек; $D_0 = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см²/сек.

6) Из численного решения дифференциального уравнения, описывающего движение примеси вслед за границей /90/ (рис.У-5), определяем концентрацию примеси в границе зерен как функцию нормализованной скорости $\varphi = \frac{V_{zb}}{D} \approx 0,53$.

$$\frac{C_{eff}}{C} = 2,5$$

Значение C_{eff}/C позволяет найти силу примесного торможения P_{df} :

$$P_{df} = N U_0 C_{eff} \quad (V-20)$$

где N - число атомов в единице объема.

$$P_{df} = 5,8 \cdot 10^3 \text{ дин/см}^2$$

В рамках теории Льюке-Детерта - Кана-Штыве предполагается, что граница однородна и т.о. все места в ней являются потенциально возможными центрами адсорбции примесных атомов. Однако структурные модели границы говорят о существенной неоднородности ее структуры. Вследствие этого представляется разумным считать, что адсорбция происходит на определенных активных центрах в границе, количество которых Z можно оценить из уравнения адсорбции. Как показано выше, для нашего случая $\Gamma = zbc / (1 - c + bc)$, что при полученных значениях U_0 , T_0 и C сводится к $\Gamma = Z \cdot e^{U_0/kT_0} \cdot C$,

$$\Gamma = \frac{2aNa}{V_a} \cdot \frac{C_{eff}}{C} = Ze^{U_0/kT_0}$$

(V-21)

$$Z = 1,5 \cdot 10^{14}, \text{ см}^{-2}$$

Величина адсорбции $\Gamma = 8 \cdot 10^8$ ат/см².

Ниже приводится схема обработки экспериментальных данных по теории Льюке-Детерта. Согласно этой теории скорость движения гра-

ницы может быть записана

$$V = \frac{\Delta F}{1/A + \Gamma \frac{kT}{D}} \quad (V-22)$$

где A - подвижность чистой границы. В момент отрыва примеси от границы второй член в знаменателе можно записать как

$$\Gamma \cdot f_0 / V_0$$

где V_0 - скорость границы в точке отрыва, f_0 - сила связи атома примеси с границей, $f_0 = \frac{U_0}{b}$.

Таким образом, уравнение (V-22) представляет собой уравнение с 2-мя неизвестными: Z и U_0 , для определения которых мы имеем результаты 3-х независимых экспериментов. При этом эффект отрыва может быть связан с отрывом какой-либо одной, определенной примеси от границы. Использование методики расчета Льюке-Штюве подтвердило это предположение и позволило выделить эту примесь. Поэтому в табл.УП приведены расчеты для C_{Fe} .

В данном случае также использовалась изотерма адсорбции

$$\Gamma = \frac{Z e^{U_0/kT_0} \cdot C}{1 - C + e^{U_0/kT_0} \cdot C}$$

Целью приведенных нами расчетов было определение из макроскопических характеристик процесса отрыва границы от примеси адсорбционных характеристик системы граница-примесь. Наибольший интерес среди них представляют: энергия взаимодействия примесного атома с границей зерен, число активных мест в границе, изотерма адсорбции примесных атомов на межзеренной границе. Рассмотрим их по отдельности.

Полученное в наших расчетах значение величины U_0 отвечает сделанным ранее /87/ теоретическим оценкам энергии взаимодействия примесного атома с границей. Их несомненным достоинством является прямой характер определения этой величины. Поскольку теория Льюке-Штюве является следующим по отношению к теории Льюке и Дертта приближением, результаты обработки экспериментальных дан-

ных по этой теории являются более достоверными. Таким образом, можно считать, что энергия взаимодействия атома железа с 38° границей наклона <III> в алюминии равна 5,5 ккал/г-атом (0,25эв).

Существенный интерес представляет решение вопроса о природе и числе адсорбционных мест в границе зерен. Использование метода Оже-спектроскопии для непосредственного определения количества адсорбированной примеси на границах зерен позволило получить первые надежные данные по этому вопросу. Практически для всех исследованных случаев /79/ эта величина составляла 0,1+1 емкости монослоя. Однако следует помнить, что метод Оже-спектроскопии применялся к поликристаллическим материалам и полученные им результаты относятся к случайным границам. В связи с этим особое значение приобретает определение числа активных мест в экспериментах по отрыву границ зерен от примеси, поскольку они проведены на границе с известными параметрами. Полученное в наших экспериментах Z равно $(2+4) \cdot 10^{14}$ атомных мест на см^2 , что, как видим, действительно близко к емкости монослоя.

Кроме того, данное значение Z позволяет высказать определенные предположения о периодичности расположения искаженных узлов в границе. Принимая, что они образуют квадратную сетку, получаем характерный размер этой сетки, равный 3+4 межатомным расстояниям.

Ответ на третий вопрос менее определен, чем на первые два. Это связано с тем, что характер адсорбции примесных атомов на границе лежит в основе теории Люкке-Штыве. Там предполагается, что граница является однородной областью, все адсорбционные места которой равноценны для примесных атомов, причем взаимодействие между последними отсутствует. В действительности, вероятно, трудно допустить, что дело обстоит именно таким образом. В особенности

ти это касается энергетической неоднородности мест в границе. Если этот аспект может не учитываться для границ общего типа, то для границ частичного сопряжения это, по-видимому, не так. Энергетическая неоднородность должна приводить к тому, что отрыв примеси от границы будет происходить в некотором температурном интервале: сначала будут отрываться атомы примеси, сидящие на местах с низкой энергией связи, потом со все более высокой. Ответ на это могут дать дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Основные данные, обсуждаемые в этой главе, опубликованы в следующих работах.

1. В.Ю.Аристов, Ч.В.Копецкий, В.Г.Сурсаева, Л.С.Швиндлерман.

Эффект отрыва движущейся границы зерна от адсорбированной примеси. ДАН СССР, 225, №4, 1975.

2. В.Ю.Аристов, Ч.В.Копецкий, Л.С.Швиндлерман. Отрыв границы зерен от адсорбированной примеси в алюминиевых бикристаллах различной чистоты. Scripta Metallurgica, vol. II, №2, 1977.

3. В.Ю.Аристов, Ч.В.Копецкий, В.Г.Сурсаева, Л.С.Швиндлерман. Применение эффекта отрыва движущейся границы зерен от адсорбированной примеси для изучения структуры и термодинамических свойств границы. Сб. Тезисов II Konferenz "Metallkundliche Probleme der Werkstoffentwicklung", ГДР, Фрайберг, 1977.

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ непрерывного слежения за движением внутренних границ раздела в кристаллических твердых телах с помощью явления дифракции рентгеновских лучей.
2. Разработана и создана установка для исследования кинетики движения внутренней границы раздела в твердом теле путем непрерывного автоматического слежения за ее перемещением.
3. Разработана методика исследования миграции одиночных границ зерен с непрерывной фиксацией положения движущейся границы.
4. Дан анализ взаимодействия движущейся границы зерен с внешней поверхностью кристалла. Полученные уравнения позволили описать эффект торможения поверхностью и объяснить аномальные результаты по миграции границ зерен ряда исследователей. Установлен критерий, позволяющий оценить степень возмущения движения границы внешней поверхностью.
5. Изучены ориентационные и температурные зависимости подвижности границ наклона $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ в широком интервале температур и углов разориентации зерен. Показано, что ориентационные зависимости подвижности и ее параметров носят немонотонный характер. Положение минимумов на $E(\varphi)$ и $\lg A_0(\varphi)$ говорит о зависимости структуры большеугловых границ от угла разориентации зерен и количественно согласуется с моделью мест совпадения.
6. Анализ экспериментальных результатов по подвижности границ наклона $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ показывает, что движение границ наклона происходит как путем единичных переходов, так и путем групповых переходов атомов.
7. Дан анализ процесса движения границ зерен с точки зрения механизма групповых переходов, когда размер группы атомов определяется величиной структурного элемента границы.

8. На индивидуальной 38° границе наклона $\langle III \rangle$ ($\Sigma = 7$) обнаружен эффект отрыва движущейся границы зерен от облака адсорбированной примеси. Эффект исследован в образцах с различным содержанием растворимых примесей. Обработка результатов исследования позволила установить примесь, от которой отрывается граница (Fe) и адсорбционные характеристики взаимодействия границы с примесью.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Н. Орлов, В.Н.Перевезенцев, В.В.Рыбин. ФТТ, 17, 1662(1975)
2. А.Н.Орлов, В.И.Перевезенцев, В.В.Рыбин. ФММ, 40, 1321 (1975)
3. В.С.Постников, В.М.Иевлев, К.С.Соловьев, И.В.Золотухин, ФММ, 39, 124 (1974).
4. В.М.Иевлев, В.С.Постников, С.Б.Куцев, К.С.Соловьев, ФММ, 42, 300 (1976).
5. D.H.Warrington, J.Physique Collog., 36, C-4, 87 (1975).
6. W.Bollman. Crystal defects and Crystalline Interfaces. Berlin, Springer verlag (1970).
7. H.Gleiter, Scripta met. II, 305 (1977).
8. "Grain boundary structure and properties". Ak.Press. L., N.-Y., San Francisco, 1976. Ed. by G.A.Chadwick, D.A.Smith.
9. E.D.Hondros, D.McLean, Phil.Mag., 29, 771 (1974).
10. Е.Э.Гликман. в сб. "Взаимодействие дефектов и свойства металлов", Тульский политехн.институт, 1976г.
11. Grain Boundaries and Interfaces, ed. by P.Chandhari and J.W.Matthews, North-Holland, Amsterdam, 1972.
12. В.Ю.Новиков. Изв.Акад.наук СССР, Металлы, №3, 144 (1974).
13. G.Bäro, J.H.Perepezko, Mater.Sci. and Eng., 28, 243 (1977).
14. M.Metzger. J.Physique Collog., 36, C-4, 387 (1975).
15. С.С.Горелик. Рекристаллизация металлов и сплавов, М., Металлургия, 1967.
16. М.В.Грабский "Структура границ зерен в металлах", М., Металлургия, 1972.
17. Г.Глейтер, Б.Чалмерс. Большеугловые границы зерен, М., Мир, 1975.
18. W.Grünwald, F.Haessner, Acta Met., 18, 217 (1970).
19. K.T.Aust, J.W.Rutter, Acta Met., 6, 375 (1958).
20. K.T.Aust, J.W.Rutter. Trans. AIME, 221, 641 (1961).

21. K.T.Aust., J.W.Rutter. Trans. AIME, 215, 119 (1959).
22. K.T.Aust, J.W.Rutter. Trans. AIME, 215, 820 (1959).
23. J.W.Rutter, K.T.Aust. Trans AIME, 218, 682 (1960).
24. J.W.Rutter, K.T.Aust. Acta Met., 13, 181 (1965).
25. B.C.Sun, C.L.Bauer, Acta Met., 18, 217 (1970).
26. R.Viswanathan, C.L.Bauer. Acta Met., 21, 1099 (1973).
27. А.В.Антонюв, Ч.В.Копецкий, Я.М.Муковский, Л.С.Швиндлерман, ФТТ, 13, 3023 (1971).
28. A.V.Antonov, Ch.V.Kopezkii, L.S.Shvindlerman, Ya.M.Mukovskii, Phys.Stat.Sol. (a), 9, 45 (1972).
29. D.M.Demionczuk, K.T.Aust. Acta Met., 23, 1149 (1975).
30. B.B.Rath, H.Hu. Trans.AIME, 245, 1577 (1969).
31. B.B.Rath, H.Hu, Nature and Behaviour of Grain Boundaries, New-York - London, 1972, p.405.
32. J.C.M.Li, Trans. AIME, 245, 1587 (1969).
33. J.C.M.Li, J.Phys.Chem., 66, 1414 (1962).
34. Дж. Е.Бурке. Д.Гарнбалл. В сб. "Успехи физики металлов", М., Металлургиздат. т.1, 1956.
35. K.T.Aust, E.H.Harrison, R.Maddin. J.Inst.Met., 85, 15 (1956).
36. B.B.Rath, H.Hu. Trans. AIME, 236, 1193 (1966).
37. Л.С.Швиндлерман, Е.М.Фридман. ФТТ, 15, 3700 (1973).
38. Е.М.Фридман, Ч.В.Копецкий, Л.С.Швиндлерман, ФТТ, 16, 1775 (1974).
39. Ч.В.Копецкий, Е.М.Фридман, Л.С.Швиндлерман. Металлофизика, Вып. 61, 102 (1975).
40. E.M.Fridman, Ch.V.Kopezky, L.S.Shvindlerman, Z.Metallide., 66, N 9, 533 (1975).

41. В.Г.Сурсаева, Н.В.Андреева, Ч.В.Копецкий, Л.С.Швиндлер-ман. ФММ, 41, 1013 (1976).
42. M.L.Kronberg, F.H.Wilson, Trans.AIME, 185, 501 (1949).
43. M.S.Masteller, C.L.Bauer, J.Pysique Collog., 36, C-4, 367 (1975).
44. M.S.Masteller, C.L.Bauer, Scr.Met., 10, 1033 (1976).
45. K.Lücke, K.Detert, Acta Met., 5, 628 (1957).
46. G.Venturello, C.Antonione, F.Bonaccorso, Trans AIME, 227 1433 (1963).
47. G.Lagersberg, E.G.Wolff, Acta Met., 6, 136 (1958).
48. C.Frois, O.Dimitrov. Mem.Sci. Rev.Met., 59, 643 (1962).
49. P.Gordon, R.A.Vandermeer, Trans.AIME, 224, 917 (1962).
50. W.P.Inder Amitten, P.Haasen, F.Haessner, Z.Metallkde, 51, 101 (1960).
51. O.Dimitrov, Nouv.Prop.Phys. of Chem.de Metaux detres Haute Purete, CNRS, Paris, 1960, p.89, 103.
52. E.Votava, Acta Met., 9, 870 (1961).
53. М.В.Грабский. Структурная сверхпластичность металлов. М., Металлургия, 1975.
54. Y.Ogawa. Trans. Jap. Inst. Met. 14, 22 (1973).
55. J.L.Walter, C.G.Dunn, Trans.Met. Soc. AIME, 215, 46 (1959).
56. V.Guttmann, E.Lang. Z.Metallkde, 63, 807 (1972).
57. D.G.Cole, P.Heltham, E.Gilliam. Proc.Phys.Soc. (London), 67, 131 (1954).
58. Д.Мак Лин. Границы зерен в металлах. М., Металлургиздат.
59. F.Haessner, S.Hoffmann. Z.Metallkd, 62, 807 (1971). 1960.
60. H.Gleiter, Acta Met., 17, 565 (1969).
61. H.Gleiter, Acta Met., 17, 853 (1969).
62. R.W.Balluffi, Y.Komem, T.Schober. Surf. Sci.Netherl. 31, 68 (1974).

63. H.Gleiter, Phys.Stat.Sol. (b), 45, 9 (1971).
64. J.C.M.Li, J.Appl.Phys., 32, 525 (1961).
65. Дж.Ли в сб. "Возврат и рекристаллизация металлов", М.,
Металлургия, 1966, стр.147.
66. F.Haessner. J.Physique Collog. 36, C-4, 345 (1975).
67. N.F.Mott, Proc.Phys.Soc., 60, 391 (1948).
68. В.И.Архаров, В.И.Крысая, А.А.Шумко. ФММ, 37, 192 (1974).
69. В.И.Архаров, В.И.Крысов, Т.И.Малюк. ДАН СССР, 224, 1100 (1975)
70. В.И.Архаров, В.И.Крысая, ФММ, 43, 1090 (1977).
71. R.Smoluchowski, Phys.Rev. 83, 69 (1951).
72. А.Н.Алешин, Б.С.Бокштейн, Л.С.Швиндлерман. Изв. высш.
уч.заведений, Черная металлургия, №9, 1976, стр.138.
73. А.Н.Алешин. Б.С.Бокштейн, Л.С.Швиндлерман, ФТТ,
74. S.Hofmann, F.Haessner, in Recrystallization of Metallic
materials, Stuttgart, 1971, p.81 (Ed. F.Haessner).
75. W.B.Hutchinson, F.M.C.Besag, C.V.Honess, Acta Met., 21,
1685 (1973).
76. J.L.Sacedon, Thin Solid Films. 22, 165 (1974).
77. A.Joshi, D.F.Stein. ASTM.STP, 499, 59 (1972).
78. M.P.Seah, Surface Science 53, 168 (1975).
79. H.L.Marcus, L.M.Hacket, P.W.Palmberg, ASIM-STP. 499, 90
(1972).
80. B.D.Powell, H.Mukura. Acta met., 21, 1151 (1973).
81. R.Viswanathan, Metall. Trans. 2, 809 (1971).
82. M.P.Seah, E.D.Hondres. Proc.Roy.Soc. A, 335, 191 (1973).
83. D.G.Brandon, B.Ralph, S.Ranganathan, M.S.Wald. Acta.met.
12, 813 (1964).
84. H.F.Ryan, J.W.Suiter, Trans.AIME, 233, 2019 (1965).

85. M.A.Fortes, B.Ralph. Acta Met., 15, 707 (1967).
86. Б.С.Бокштейн, Л.С.Швиндлерман. ФТТ, 19, 931 (1977).
87. К.Люкке. Г.-П.Штюве. в сб. "Возврат и рекристаллизация металлов, М., Металлургия, 1966.
88. E.L.Holmes, W.C.Winegard. Can J.Phys. 39, 1223 (19617).
89. J.W.Cahn. Acta Met., 10, 789 (1962).
90. K.Lücke, H.-P-Stüwe. Acta Met., 19, 1087 (1971).
91. K.Lücke, R.Rixen, F.W.Rosenbaum. The Nature and Behavoiur of Grain Boundaries, New-York,London, 1972, p.245.
92. M.Hillert, B.Sundman, Acta Met., 24, 731 (1976).
93. E.M.Fridman, Tsch.W.Kopezkii, L.S.Schvindlerman, V.Yu.Aristov, Metalkde, 64, №6, 458 (1973).
94. Б.С.Бокштейн, Е.М.Воробьев, Л.М.Клингер, Е.М.Фридман, Л.С.Швиндлерман, ЖФХ, XL УП, №1, 145 (1973).
95. Д.Е.Темкин, "Взаимодействие дефектов и свойства металлов", Тульский политехн.институт, 1976, стр.22.
96. D.E.Temkin, Physic.stat.solid (a), 34, 413 (1976).
97. D.E.Temkin, J.Cryst.Growth, 5, 193 (1969).
98. D.E.Темкин, Кристаллография, 17, №1, 77 (1972).
- =99. A.Roy, C.L.Bauer. Acta Met., 23, 957 (1975).
100. В.Ю.Аристов, Ч.В.Колецкий, Л.С.Швиндлерман, В.Г.Сурсаева. ДАН СССР, 225, 805 (1975).
101. А.В.Антонов, Ч.В.Колецкий, Л.С.Швиндлерман, В.Г.Сурсаева. ДАН СССР, 213, 218 (1973).
102. W.W.Mullins, J.Appl.Phys. 28, 33 (1957).
103. W.W.Mullins. Acta Met., 6, 414 (1958).
104. W.W.Mullins, J.Appl.Phys. 1, 771 (1959).
105. W.W.Mullins. Trans. AIME, 218, 354 (1960).

106. Я.Е.Гергузин, М.Кривоглаз. Движение макроскопических включений в твердых телах. М., Металлургия, 1971.
107. Я.Е.Гергузин. Микроскопические дефекты в твердых телах. М.,
108. В.Ю.Аристов, Е.М.Фридман, Л.С.Швиндлерман. ФММ, 35, 859 (1973).
109. Р.А.Свелин. Термодинамика твердого состояния, М., Металлургия, 1968.
110. В.Ю.Аристов, Е.М.Фридман, Л.С.Швиндлерман. Миграция границ в бикристаллах алюминия" (препринт), Черноголовка, 1972.
111. W.W.Mullins, J.Appl.Phys. 27, 900 (1956).
112. А.В.Антонов, Ю.П.Боглаев, Ч.В.Копецкий, Л.С.Швиндлерман, ДАН СССР, 203, 323 (1972).
113. G.Nasson, M.Biscondi, P.Lagarde, J.Levy, et C.Goux, p.3 in the Nature and behaviour of grain boundaries. H.Hu, ed/ Plenum Press, New-York,) , 1972.
114. Приборы и методы физического металловедения. Вып.2, М., Мир, 1974.
115. C.O.Graham, R.W.Sahn. Trans.AIME 206, 517 (1956).
116. Ю.П.Пшеничнов. Выявление тонкой структуры кристаллов. М., Металлургия, 1974.
117. У.М.Мартиус, в сб. Успехи физики металлов, т.П, М., Металлургиздат, 1958.
118. С.С.Горелик, Л.Н.Расторгуев, Ю.А.Скаков. Рентгенографический^У электроннооптический анализ, М., Металлургия, 1970.
119. Г.А.Тамман, А.А.Бочвар. Известия МВТУ, №1, 1929г., стр.145.
120. Е.В.Панченко, Ю.А.Скаков, К.В.Попов, Б.И.Криммер, П.П.Арсентьев, Я.Д.Хорин, Лаборатория металлографии, М., Металлургия, 1957.
121. Ву.Р.Jokic, J.Appl.Cryst. 7, 618 (1974).
122. P.L.Ostopkovich, M.Renaldi, J.Appl.Phys. 30, 2019 (1959).

- I23. Физические методы анализа следов элементов. Перев. с англ. под ред. И.П.Адимарина, М., Мир, 1967.
- I24. Г.Г.Сихарулидзе, А.Н.Пустовит. в сб. У Всесоюзной конференции по получению и анализу веществ особой чистоты, Тезисы докладов, М., Наука, 1976.
- I25. А.Р.Регель, ЖТФ, 18, 1511 (1948).
- I26. М.В.Касен. Phil.Mag., 21, 599, 1970.
- I27. М.В.Касен. Acta Met., 20, 105, 1972.
- I28. O.Dimitrov, J.Physique Colloq., 36, C-4, 319 (1975).
- I29. A.M.Aleshin, Y.Yu.Aristov, B.S.Bokshtein, L.S.Shvindlerman. Phys.stat.sol. (a), 45, N 1 (1978).
- I30. С.Оно, С.Кондо. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях, М., 1963.
- I31. А.А.Жуховицкий, В.А.Григорян, Е.Михалик. ДАН СССР, 155, 392 (1964).
- I32. В.А.Григорян, А.А.Жуховицкий, Л.С.Швиндлерман, М.И.Чикомасова, ЖФХ, 40, 5 (1966).
- I33. Д.В.Гиббс. Термодинамические работы. М.-Л., 1950.
- I34. В.Loberg, H.Norden, D.A.Smith. Phil.Mag. 24, 897 (1971).
- I35. R.Eötvös. Ann. d.Phys., 27, 448 (1886).
- I36. Г.Диглер. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды". М., Мир, 1966.
- I37. "Свойства элементов" под ред. Г.В.Самсонова, М., Metallургия", 1976.