

Российская академия наук  
Институт Физики Твердого Тела

---

На правах рукописи

Горнакова Алена Сергеевна

**Явление «ограничения – потери огранки» границ зерен в цинке  
и их смачивание твердой фазой и расплавом**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

профессор Б.Б. Страумал

Черноголовка - 2008

## Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1. Фазовые переходы потери огранки.....	11
1.1.1. Фазовые переходы потери огранки на внешней поверхности раздела.....	15
1.1.2. Зернограничные фазовые переходы ограничения – потеря огранки.....	19
1.2. Фазовые переходы смачивания.....	26
1.2.1. Зернограничные фазовые переходы смачивания.....	29
1.2.2. Модели зернограничного фазового перехода смачивания.....	32
1.2.3. Фазовые переходы смачивания I и II рода.....	35
1.2.4. Кинетические параметры процесса роста зернограничных канавок.....	36
1.3. Постановка задачи.....	37
Глава 2. Методика эксперимента.....	38
2.1. Постановка физически корректного эксперимента по исследованию влияния ограничения на процесс миграции границ зерен.....	38
2.2. Исследование миграции границы зерен при постоянной движущей силе.....	39
2.2.1. Методическая схема исследования миграции.....	39
2.2.2. Способ фиксации положения и формы границы.....	42
2.2.3. Измерение характеристик миграции.....	43
2.3. Методика приготовления плоских би- и трикристаллических образцов.....	45
2.3.1. Конструкция установки для выращивания кристаллов.....	45
2.3.2. Приготовление плоских би- и трикристаллических образцов для проведения экспериментов по миграции.....	45
2.3.3. Высокотемпературная приставка к оптическому микроскопу.	52

2.3.4. Примесный состав образцов цинка.....	54
2.4. Метод определения кристаллографических параметров образцов цинка.....	54
2.5. Погрешность измерения.....	55
2.5.1. Погрешность измерения характеристик миграции границ зерен .....	55
2.5.2. Погрешность измерения параметров в экспериментах по смачиванию границ зерен .....	59
Глава 3. Переходы огранения – потери огранки на границах зерен.....	60
3.1. Исследование перехода огранение – потеря огранки на движущейся границе зерен в цинке .....	60
3.1.1. Описание миграции двух конкурирующих фасеток на основе концепции средневзвешенной кривизны.....	60
3.1.2. Влияние кинетического фактора на огранение при миграции..	69
3.1.3. Влияние количества фасеток на скорость миграции границы зерен.....	75
3.1.4. Обратимость перехода огранения – потери огранки .....	80
3.2. Ребра I и II рода между ограненным и неограненным участками на границах зерен в цинке .....	85
Глава 4. Фазовые переходы смачивания на границах зерен .....	96
4.1. Исследования на бикристаллах.....	96
4.1.1. Фазовый переход смачивания расплавом алюминия на индивидуальных границах зерен в бикристаллах цинка.....	96
4.1.2. Фазовый переход смачивания раствором алюминия на индивидуальных границах зерен в бикристаллах цинка.....	107
4.1.3. Фазовый переход смачивания расплавом индия на индивидуальных границах зерен в бикристаллах цинка.....	113
4.2. Исследования на поликристаллах .....	115
4.2.1. Твердофазное смачивание на границах зерен в системе Zn–Al.....	115

4.2.2. Жидкофазное смачивание на границах зерен в системах Zn–Sn и Zn–In.....	120
4.2.3. Твердофазное смачивание на границах зерен в системе Zr–Nb.....	121
4.3. Фазовые переходы смачивания и ограничения на границах зерен взаимодополняют друг друга.....	128
Общие выводы.....	131
Публикации по теме исследования.....	133
Список литературы.....	137

## **Введение**

### **Актуальность темы**

Границы зерен (ГЗ) в поликристаллическом материале влияют на его основные физические и технологические свойства, такие как прочность, пластичность, коррозионная стойкость, диффузионная проницаемость и т.д. Одним из способов, посредством которого ГЗ влияют на свойства поликристаллов, является способность границ мигрировать. Способность границ к перемещению определяет течение таких технологических процессов, как рекристаллизация и текстурообразование, устойчивость зеренной структуры материала и ее термическая стабильность. Особую роль подвижность границ и их огранка играет в проявлении так называемого аномального роста зерен, который резко ухудшает способность металлических листов к глубокой вытяжке. Наличие огранки движущейся ГЗ может как ускорять, так и замедлять процесс миграции, поэтому исследования в данном направлении весьма актуальны.

На ГЗ могут формироваться прослойки равновесных зернограничных фаз. Такие прослойки могут носить как нежелательный характер, приводя к охрупчиванию и последующему разрушению деталей и конструкций, так и наоборот, – способствовать улучшению их механических характеристик. Исследование границ в двухфазных областях фазовых диаграмм позволяет построить коноды зернограничных фазовых переходов смачивания твердой или жидкой фазой, что, в свою очередь, может дать возможность предсказания и контроля микроструктуры материалов. Исследования в данной области продолжаются уже второе десятилетие, но многие вопросы до сих пор остаются открытыми.

### **Цели работы**

Данная диссертационная работа имеет две основные цели:

- изучить влияние ограничения (фасетирования) на подвижность индивидуальных ГЗ в цинке;
- исследовать зернограничные фазовые переходы смачивания в материалах с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ).

### **Объект исследования**

Объектами исследования при изучении фазовых переходов ограничения – потери огранки и смачивания были ГЗ.

Исследования фазовых переходов ограничения проводились на би- и трикристаллических образцах цинка, выращенных с заранее заданной кристаллогеометрией.

Исследования фазовых переходов смачивания проводились на индивидуальных ГЗ в цинке, смоченных расплавом/раствором алюминия или расплавом индия, а также на поликристаллах в системах цинк–алюминий, цинк–индий, цинк–олово и цирконий–ниобий.

### **Научная новизна**

- Впервые обнаружен обратимый переход ограничения – потери огранки на индивидуальной мигрирующей ГЗ в цинке при изменении температуры.
- Установлена связь между кинетическим фактором ( $m_f / m_b$ ) ограниченной ГЗ и формой мигрирующей ГЗ.
- Установлено влияние огранки на подвижность границ.
- Впервые измерены температуры перехода смачивания жидкой фазой на индивидуальных ГЗ в цинке, смоченных расплавом, обогащенным алюминием или индием.
- Впервые экспериментально обнаружен зернограничный фазовый переход смачивания II рода в системе Zn–Al (со стороны цинка).

- Для ряда сплавов цирконий–ниобий (с разным содержанием ниобия) измерена температура начала фазового перехода смачивания второй твердой фазой.

### **Научная и практическая ценность**

В данном исследовании впервые систематически изучено влияние ограничения на подвижность мигрирующей ГЗ в цинке. Результаты, полученные в наших экспериментах, указывают на новые возможности управления процессами роста зерен в материалах. В настоящее время данная область мало изучена, и только в последнее время делаются первые шаги на пути к пониманию влияния ограничения ГЗ на формирование микроструктуры материалов.

Впервые обнаружен зернограничный фазовый переход смачивания второго рода в системе Zn–Al со стороны цинка. В работе установлено, что с помощью термической обработки сплава можно контролировать долю смоченных ГЗ и таким образом управлять свойствами материалов.

Все вышесказанное открывает большие практические возможности для формирования структуры промышленных сплавов и покрытий на основе ГПУ-материалов с требуемыми свойствами.

### **Научные положения, выносимые на защиту**

Исчезновение фасетки (границы) на движущейся границе зерен при повышении температуры (потеря огранки ГЗ при температуре  $T_R$ ).

Обратимость потери огранки: повторное появление фасетки на ГЗ при понижении температуры при температуре  $T_R$ .

Гистерезис ограничения – потери огранки по температуре ( $T_R > T_f$ ) свидетельствует о том, что это явление – фазовый переход I рода.

Кинетика исчезновения фасетки при постоянной температуре выше  $T_R$ , а также кинетика появления и роста фасетки при постоянной температуре ниже  $T_r$ .

Экспериментально установленный факт, что одна и та же ГЗ, будучи ограниченной, двигается медленнее и с большей энергией активации, чем будучи не ограниченной.

Полученное из исследования формы движущейся ГЗ указание на то, что переход ограничения – потери огранки может быть как первого, так и второго рода.

Установленный факт, что конкуренция двух фасеток в огранке движущейся ГЗ приводит к ее стационарному движению, которое характеризуется квази-аррениусовским поведением с нефизически высоким значением энергии активации.

Установленный факт, что наличие нескольких фасеток в огранке движущейся ГЗ приводит к ее сложному нестационарному движению при постоянной температуре. Температурная зависимость скорости миграции такой ГЗ характеризуется неаррениусовским поведением.

Количественная модель движения ограниченной ГЗ, которая позволяет рассчитать подвижность индивидуальных фасеток на движущейся границе, исходя из длины этих фасеток при различной температуре.

Установленный на примере системы Zn–Al факт, что ГЗ могут смачиваться не только жидкой, но и твердой фазой. Обнаружено, что смачивание ГЗ твердой фазой происходит также в сплавах Zr–Nb, богатых цирконием.

Установленный экспериментально на примере системы Al–Zn факт, что зернограничный фазовый переход смачивания может быть как первого, так и второго рода. В тоже время исследование показало, что в системе Zn–In зернограничный фазовый переход смачивания является переходом I рода.

### **Апробация работы**



Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих российских и международных конференциях:

1. XIV Петербургские чтения по проблемам прочности, Санкт-Петербург, 12-14 марта 2003 г.
2. II-ая научно-практическая конференция ПРОСТ 2004, г. Москва, 20-22 апреля 2004 г.
3. Summer school "Mass and charge transport in materials" 13-17 July 2004, Krakow, Poland.
4. Sixth international conference on diffusion in materials (DIMAT 2004) 18-23 July 2004, Krakow, Poland.
5. III Международная конференция, посвященная памяти Г.В. Курдюмова «Фазовые превращения и прочность кристаллов», г. Черноголовка, 20-24 сентября 2004 г.
6. Третья всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, г. Черноголовка, 23-25 ноября 2005 г.
7. X Российская научная студенческая конференция по физике твердого тела, г. Томск, 4-6 мая 2006 г.
8. IV Международная конференция, посвященная памяти Г.В. Курдюмова «Фазовые превращения и прочность кристаллов», г. Черноголовка, 4-8 сентября 2006 г.
9. 45-ая Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», г. Белгород, 25-28 сентября 2006 г.
10. Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов, г. Москва, 25-26 октября 2006 г.
11. 5-ая научно-техническая конференция «Молодежь в науке», г. Саров, 1-3 ноября 2006 г.
12. XVII Петербургские чтения по проблемам прочности, г. Санкт-Петербург, 10-12 апреля 2007 г.

13. IV Международная школа-конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений», г. Тамбов, 24-30 июня 2007 г.
14. XII International Conference on Intergranular and Interphase boundaries in materials. IB, Barcelona, Spain 10-13 July 2007.

По теме диссертации опубликовано 29 научных работ.

Исследования проведены в Институте физики твердого тела РАН при финансовой поддержке грантов РФФИ и ИНТАС.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Фазовые переходы потери огранки

Термодинамика поверхностей была впервые исследована Гиббсом [1, 2], а так же им было введено понятие свободной поверхностной энергии. Свободная поверхностная энергия  $\gamma$ , для однокомпонентного материала определяется как работа  $dW$  необходимая для создания новой площади поверхности  $dA$  при постоянной температуре  $T$  и химическом потенциале  $\mu$ :  $\gamma = dW/dA$ . Надо помнить, что для кристаллических материалов  $dW$  данная работа зависит от атомной структуры поверхности. Поверхностная свободная энергия и ее зависимость от температуры, кристаллографической ориентации и химического состава является одной из наиболее фундаментальных величин для физики и химии поверхности.

Исторически одной из фундаментальных проблем было найти форму кристалла для фиксированного количества твердого материала, для которой полная свободная энергия была бы минимальна. Эта проблема была математически сформулирована Гиббсом [1, 2] и независимо от него Кюри [3] как минимизация интеграла по поверхности через ориентационную зависимость свободной поверхностной энергии. Решение было найдено Вульфом [4], доказано Дингхасом [5] и обобщено Херрингом [6], и Ландау и Лифшицем [7].

Равновесная форма кристаллов при низких температурах характеризуется наличием огранки, т.е. плоских участков поверхности, каждый из которых соответствует выходу на поверхность кристаллической грани с определенными значениями индексов Миллера. Такая неаналитичность формы и есть проявление своеобразной зависимости поверхностной энергии кристалла от углов, определяющих ориентацию грани. А именно, – поверхностная энергия является непрерывной функцией углов, но эта функция имеет разрывные производные.

Идея о возможности перехода потери огранки на равновесной поверхности кристалла была выдвинута в 1951 г. в пионерской работе Бартона и др. [8]. Исходя из решения Онзагера двумерной модели Изинга [9], авторы предположили, что если особые поверхности кристалла с направлениями, соответствующими устойчивым кристаллическим граням, находятся в равновесии с газом, расплавом или раствором, то эти грани становятся шероховатыми выше некоторой температуры перехода  $T_R$ . Ниже этой температуры растут совершенные плоские грани, что обусловлено тем, что в процессе образования зародышей необходимо преодолеть высокий энергетический барьер для образования устойчиво растущего зародыша. Другими словами, с макроскопической точки зрения переход потери огранки характеризуется обращением в нуль свободной энергии ступенек  $f^s$  на грани, где этот переход происходит (см. рис. 1.1). В российской терминологии такой переход также называют «огрублением», а в английской – «roughening».

Фазовые переходы потери огранки могут быть *I* или *II* рода. Наличие излома между плоской гранью (фасеткой) и искривленной областью свидетельствует о фазовом переходе первого рода (см. рис. 1.2 а). В этом случае первая производная по координате терпит разрыв.

В случае фазового перехода второго рода переход между фасеткой и искривленной областью происходит плавно (см. рис. 1.2 б). На Рис. 1.2 б в точке  $x_0$  отсутствует излом.

В случае если фазовый переход второго рода, то область между фасеткой и искривленной частью может быть описана выражением:

$$y \approx (x - x_0)^\beta \quad (1.1)$$

где  $x_0$  – координата точки, в которой начинается неограниченный участок.  $\beta$  – критический показатель. Существует две основные теории, описывающие переходы *II* рода потери огранки кристаллов: теория А.Ф. Андреева и Покровского - Талапова. Эти теории предсказывают различные значения критических показателей 2 и 3/2, соответственно.

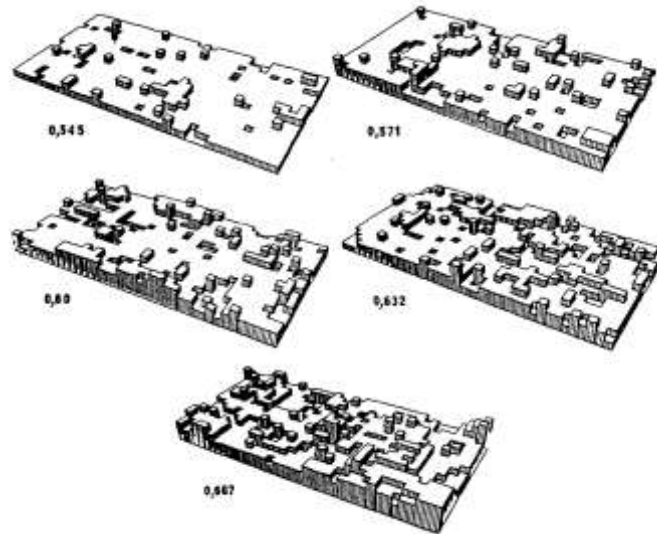


Рис. 1.1. Типичные равновесные конфигурации поверхностей (001) в модели твердое на твердом при температурах  $0,91 T_R$  (0,545),  $0,95 T_R$  (0,571),  $1,0 T_R$  (0,60),  $1,05 T_R$  (0,632) и  $1,11 T_R$  (0,667) [10].

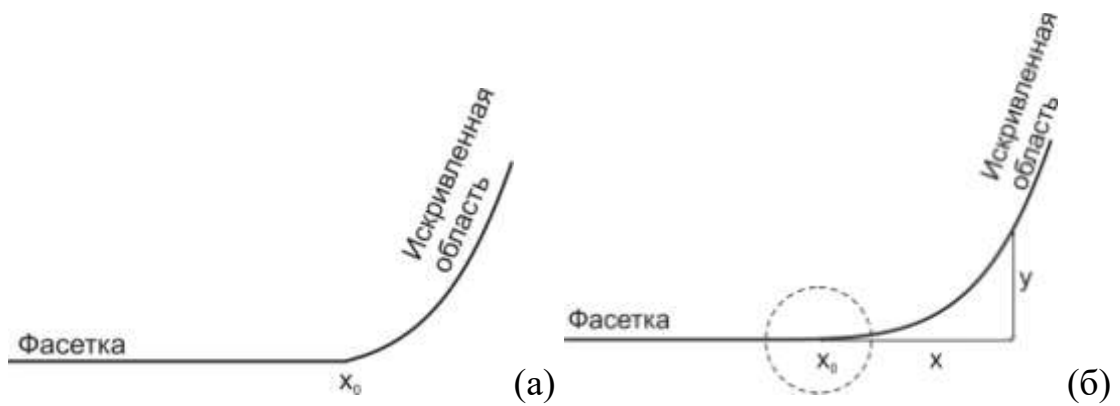


Рис. 1.2. Схема перехода между фасеткой и искривленной областью (а) поверхность в точке  $x_0$  имеет излом, (б) переход плавный.

В работе А.Ф. Андреева [11] проводился термодинамический анализ формы кристалла и угловой зависимости поверхностной энергии вблизи точек фазовых переходов огранения. Оказалось, что во многих случаях эти переходы могут быть фазовыми переходами второго рода, т.е. они могут сопровождаться непрерывным изменением формы кристалла. Выражения, описывающие эти фазовые переходы, аналогичны формулам теории Ландау для обычных (объемных) фазовых переходов, причем роль параметра порядка играют величины скачков угловых производных поверхностной энергии. По существу же имеется важное отличие. Ниже точки перехода на критической грани не возникает никакого изменения симметрии и какого-либо параметра порядка, характеризующего рассматриваемую грань как таковую. Появление же в точке перехода разрывов угловых производных приводит, в отличие от обычных, переходов к уменьшению флуктуаций.

Действительно, изменение энергии при флуктуационном отклонении нормали к поверхности от равновесного значения пропорционально квадрату углов отклонения в отсутствие разрывов производных и первой степени модулей углов при наличии разрывов. Во втором случае энергия флуктуаций значительно больше, чем в первом, т.е. флуктуаций значительно меньше.

В.Л. Покровский и А.Л. Талапов, авторы второй теории, обсуждают структуру монослоев, осажденных на периодической подложке, соразмерной периодичности самих слоев. Ступени, встречающиеся на соседней поверхности, играют в теории [12] роль границ, разделяющих индивидуальные соответствующие области.

Наблюдение перехода потери огранки экспериментально затруднено по ряду причин:

1. Очень трудно получить кристаллы равновесной формы. Выращиваемые формы в общем случае метастабильны и скорость их релаксации быстро возрастает при увеличении размера кристалла. Эроу и Метуа [13, 14] в работах с каплями золота и свинца получили, что равновесные времена существования составляют несколько суток. Кроме того оказывается, что те поверхности

кристаллов, которые проще исследовать, не испытывают перехода потери огранки (огрубления) во всем интервале существования.

2. Другая сложность опытов заключается в чувствительности свойств поверхности к примесям и дислокациям. Из-за этого сложно понять соответствует ли наблюдаемая форма поверхности чистому равновесному кристаллу. В конце концов, даже если переход потери огранки на внешней поверхности наблюдается, природа этого перехода такова, что очень трудно достичь температуры  $T_R$ . Обычно грани исчезают настолько плавно при приближении к температуре огрубления, что они практически ненаблюдаемы уже при температурах заметно ниже  $T_R$ .

3. Особое значение играет контроль температуры, недопустимы ее флуктуации.

4. Желательным является проведение наблюдений равновесных форм *in situ*.

### 1.1.1. Фазовые переходы потери огранки на внешней поверхности раздела

Переход потери огранки наблюдают макроскопически по изменению равновесной формы кристаллов. Вообще в равновесии поверхность кристаллов состоит из макроскопически плоских и/или закругленных участков. Грани являются поверхностями кристаллов, находящимися в гладком состоянии, т.е. ниже температуры  $T_R$ . В тоже время, закругленные участки могут рассматриваться как составленные из бесконечно малых шероховатых поверхностей, т.е. поверхностей выше своей температуры  $T_R$ . Если температура становится выше  $T_R(\hat{n})$ , размер грани с нормалью  $\hat{n}$  на этой поверхности уменьшается до нуля, и поверхность с направлением  $\hat{n}$  становится частью скругленной области.

Впервые переход потери огранки наблюдали для кристаллов твердого гелия в сверхтекучем гелии Аврон и др. [15], Балибар и Кастэн [16] и Кешишев и др. [17]. Эта система идеальна для наблюдения перехода огрубления

благодаря исключительно быстрому переносу как тепла, так и массы в сверхтекучей жидкости, а также быстрого достижения равновесного состояния (см. рис. 1.3). Кроме того, эти кристаллы являются исключительно чистыми, т.к. все примеси, за исключением  $\text{He}^3$ , в сверхтекучей жидкости можно очень легко отфильтровать. Были зафиксированы переходы потери огранки на трех различных гранях при температурах приблизительно 1,3 К [15 - 17], 0,9 К [15, 17] и 0,35 К [18].

Одним из ярких примеров равновесных форм, содержащих как грани, так и закругленные участки, являются кристаллы золота [19] и свинца [20] (см. рис. 1.4 а и в). На Рис. 1.4 б показан профиль кристалла Au, полученный с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На Рис. 1.4 г представлен кристалл сплава Pb–5 ат.% Bi–0,08 ат. % Ni, который также может ограняться [21].

В таблице 1.1 приведены несколько температур огрубления поверхности  $T_R$ , полученных из температурной зависимости растущих форм трехмерных кристаллов [22].

Хотя переходы потери огранки сложно наблюдать, их рассмотрение представляет большой интерес. При температурах выше  $T_R$  рост кристаллов из слабо пересыщенного раствора непрерывен, а скорость роста пропорциональна пересыщению. Ниже  $T_R$  для совершенного кристалла рост характеризуется образованием зародышей, и скорость роста практически пропорциональна  $\exp(-c/\Delta\mu)$ , где  $\Delta\mu$  – пересыщение [23]. При температурах существенно ниже  $T_R$  рост за счет образования зародышей подавляется спинодальным ростом, определяемым винтовыми дислокациями в объеме кристалла. Наблюдалось также, что рост полностью шероховатых кристаллов становится дендритным уже при слабом пересыщении, но если имеются устойчивые грани, то вырастающие образцы остаются ограненными вплоть до высокого пересыщения. Кроме того очевидно, что адсорбционные и каталитические свойства поверхностей сильно зависят от того, шероховатая поверхность или гладкая.



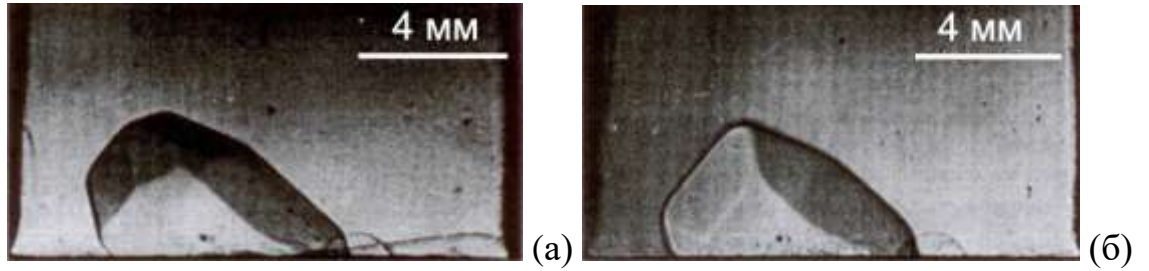


Рис. 1.3. Две типичные формы выращенных кристаллов  $\text{He}^4$ : (а) при  $T = 0,35 \text{ K}$  и (б)  $T = 0,4 \text{ K}$ . Скорость роста фасеток, без контакта со стенками прозрачного контейнера,  $\sim 0,5 \text{ мм/мин}$  [18].

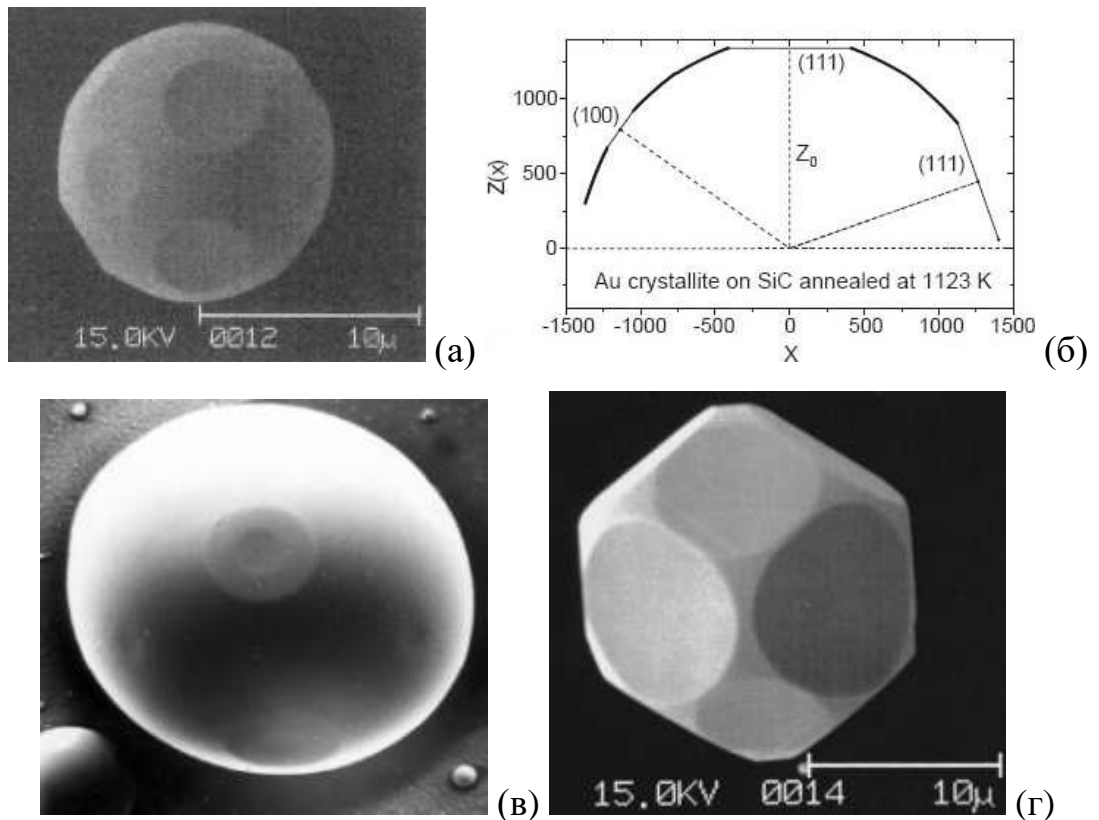


Рис. 1.4 (а) и (в) изображения кристаллов Au [19] и Pb [20], полученные с помощью СЭМ, соответственно, отожженных при температурах 1123 и 588 K. (б) Профиль кристалла Au с СЭМ изображения. (г) Стабильный кристалл Pb–5 ат. % Bi–0,08 ат. % Ni, отожженный при 548 K и имеющий большие фасетки {111} и маленькие {100} [21].

Таблица 1.1. Температуры  $T_R$  (K) потери огранки для разных поверхностей Pb, In и Sn.

Фасетка	Pb	In	Sn
{112}	>323		495
{211}			480
{221}	>323		<325
{113}	>323	375	
{311}		355	335
{011}		345	
{110}	>323	<305	485
{210}			345
Температура плавления, $T_m$	601	430	505

### 1.1.2. Зернограничные фазовые переходы ограничения – потери огранки

В процессе термического отжига ГЗ перемещается, изменяя свою ориентацию, чтобы понизить свою энергию, в то время как разориентация зерен остается неизменной. Единственные геометрические переменные, которые изменяются, – это два независимых направляющих косинус-вектора  $\hat{n}$  ГЗ. В этом случае зависимость свободной энергии ГЗ от ее ориентации можно описать с помощью диаграммы Вульфа [24, 25]. Диаграмма представляет собой график в полярных координатах  $\sigma(\hat{n})$ , который схематически представлен для двумерного случая на Рис. 1.5. На ней энергия для каждой ориентации изображается вектором в направлении  $\hat{n}$ , длина которого пропорциональна  $\sigma$ , все векторы начинаются в начале координат.

Ограничение ГЗ наблюдается как правило на границах, разориентация которых близка к разориентации совпадения, т.е. разориентация таких ГЗ лежит в пределах области существования специальной ГЗ [26]. В этом случае решетки двух зерен образует решетку совпадающих узлов (PCY) с некоторым значением  $\Sigma$ . В большинстве случаев фасетки ГЗ лежат в плотноупакованных плоскостях, т.е. фасетки ГЗ совпадают с плоскостями PCY, в которых высока плотность совпадающих узлов [27]. Известно, что ГЗ обладают специальной структурой и свойствами в ограниченном интервале температур  $T$  и разориентаций  $\theta$  вблизи разориентации совпадения  $\theta_{\Sigma}$ . Иначе говоря, при увеличении температуры  $T$  и отклонения от разориентации совпадения  $\Delta\theta$  происходит фазовый переход от специальной границы к ГЗ общего типа, а ГЗ теряет свою специальную структуру и свойства [28]. Чем выше величина  $\Sigma$ , тем меньше плотность совпадающих узлов и тем ниже  $T$  и меньше  $\Delta\theta$ , при которых граница теряет специальную структуру и свойства. Это связано с тем, что для PCY с низкими  $\Sigma$  глубина энергетического профиля для плотноупакованных плоскостей PCY больше, чем для решеток совпадающих узлов с высокими  $\Sigma$ . Поэтому тепловое

разупорядочение энергетически выгодных позиций на ГЗ происходит при более низких температурах на ГЗ с высокими  $\Sigma$  [29].

Впервые критический показатель для потери огранки  $\beta$  был рассчитан на ГЗ в работах [30, 31]. На Рис. 1.6 показана ДОЭ (ДОЭ – дифракция обратнорассеянных электронов) микрофотография области бикристалла Nb, перпендикулярного к общей оси наклона  $[110]_1/[110]_2$ . На ГЗ было обнаружено восемь плоских участков (фасеток) параллельных к плоскостям PCY. Ранее наблюдали только полностью ограненные двойники  $\Sigma 3$  в металлах с кубической решеткой (Cu, Ag [27, 32, 33], сплавы Ni и Fe [34-36] и поликристаллический Si [37]). В работе на меди, кроме того, что удалось наблюдать большое количество разнообразных фасеток, было показано, что с понижением температуры число фасеток растет. Почти все изломы между плоскими зернограничными фасетками и искривленными областями в Nb сглажены (рис. 1.6). Подобные скругленные кромки между плоскими поверхностными фасетками и искривленными областями наблюдали на свинце [38–42] и кристаллах гелия [43]. В работе [31] исследовалась форма переходной области между фасетками и искривленной областью. Она обрабатывалась по формуле (1.1). Две искривленные зернограничные области *AB* между  $(\bar{2}10)_{\Sigma 3CSL}$  и  $(\bar{1}10)_{\Sigma 3CSL}$  фасетками, и *CD* между  $(120)_{\Sigma 3CSL}$  и  $(100)_{\Sigma 3CSL}$  фасетками были количественно обработаны и были вычислены соответственные значения критического показателя.  $\beta_{AB} = 1,61 \pm 0,09$  для кромки между  $(\bar{2}10)_{\Sigma 3CSL}$  и  $(\bar{1}10)_{\Sigma 3CSL}$  фасетками.  $\beta_{CD} = 1,46 \pm 0,09$  для кромки между фасетками  $(120)_{\Sigma 3CSL}$  и  $(100)_{\Sigma 3CSL}$ . Отметим еще раз, что эти значения  $\beta$ , наряду с данными для Mo [29], являются первыми критическими показателями для зернограничного огрубления. Расчетные значения  $\beta$  ближе всего к значению  $3/2$ , предсказанному теорией Покровского - Талапова.

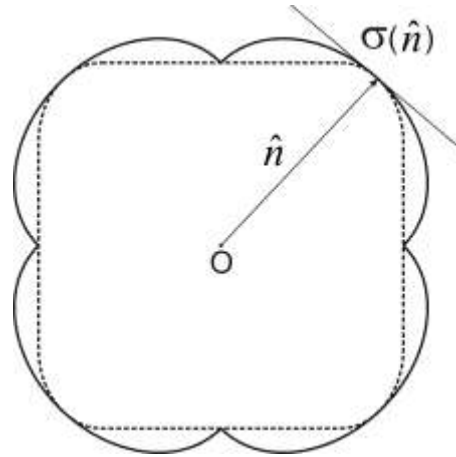


Рис. 1.5. Диаграмма Вульфа, где сплошной линией обозначена зависимость свободной энергии границы раздела от ее ориентации  $\hat{n}$ , а штриховая линия соответствует форме зерна отвечающая минимуму полной свободной энергии границы раздела зерно/матрица.

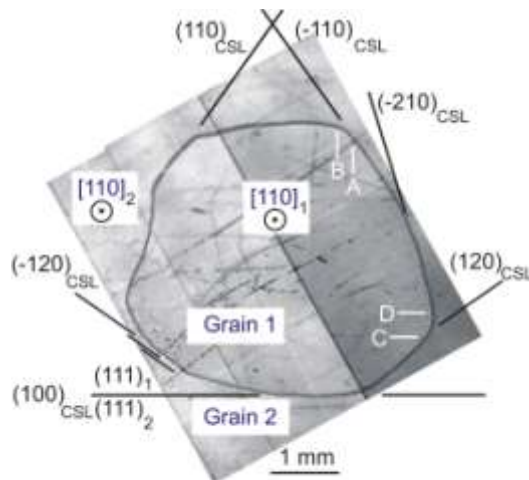


Рис. 1.6. ДОЭ-микрофотография бикристалла Nb перпендикулярного к общей оси наклона  $[110]_1/[110]_2$  [31]. На фотографии отмечены фасетки  $(100)_{\Sigma 3\text{CSL}}$ ,  $\{110\}_{\Sigma 3\text{CSL}}$ ,  $\{120\}_{\Sigma 3\text{CSL}}$  and  $\{210\}_{\Sigma 3\text{CSL}}$ . На участках между точками A и B, C и D были определены критические показатели.

В работе Хси и Баллуффу [44] изучались ассиметричные границы наклона  $\Sigma 3$  в Al и Au, а также ассиметричная граница наклона  $\Sigma 11$  в Al при нагреве и охлаждении *in situ* в просвечивающем электронном микроскопе. При низких температурах границы наклона  $\Sigma 3$  как в Al так и Au (изучались изображения вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ ) состояли из фасеток  $\{211\}_1 / \{211\}_2$  или  $(010)_{\Sigma 3PCV}$ . При повышении температуры происходил фазовый переход потери огранки: сначала ребра фасеток скруглялись, а затем исчезали и плоские участки. Этот переход был обратим: при повторном охлаждении образца огранка ГЗ появлялась вновь, т.е. опять возникали фасетки  $\{211\}_1 / \{211\}_2$  или  $(010)_{\Sigma 3PCV}$ . Таким образом, данные фасетки теряют устойчивость с повышением температуры (рис. 1.7).

В цилиндрическом бикристалле меди с кольцевой ГЗ исследовалось ограничение границы [27]. В таком бикристалле, выращенном методом Бриджмена из меди чистотой 99,999 вес. %, одно зерно окружено другим, и оба зерна коаксиальны оси роста. Зерна образуют границу наклона  $\Sigma 9 \langle 110 \rangle$ , оси  $\langle 110 \rangle$  в обоих зернах параллельны оси роста. Таким образом, кольцевая граница наклона  $\Sigma 9 \langle 110 \rangle$  в образце содержит все кристаллографически возможные ориентации. Из литературных данных известно, что граница  $\Sigma 9$  вблизи ориентации  $\{111\}$  неустойчива по отношению к реакции диссоциации:  $\Sigma 9 \rightarrow \Sigma 3 + \Sigma 3$  [45-47, 36]. На Рис. 1.8 приведены две оптические микрофотографии ГЗ наклона  $\Sigma 3$  в Cu для двух температур. Если в алюминии и золоте происходит фазовый переход потери огранки с ростом температуры, то в меди с понижением температуры вместо грани  $82^\circ$  появляются близкие по ориентации фасетки.

В экспериментальных работах, упомянутых до сих пор, зернограничные фазовые переходы ограничения наблюдали на неподвижных ГЗ. В [48] ограничение было зафиксировано *in situ* на индивидуальных ГЗ в алюминии. Исследования проводились на бикристаллах Al (99,999 %) с границами наклона  $\langle 100 \rangle$  и углами разориентации  $8,4^\circ$ ,  $12,0^\circ$  (рис. 1.9 а),  $14,3^\circ$  (рис. 1.9 б) и  $16,0^\circ$  (рис. 1.9 в).

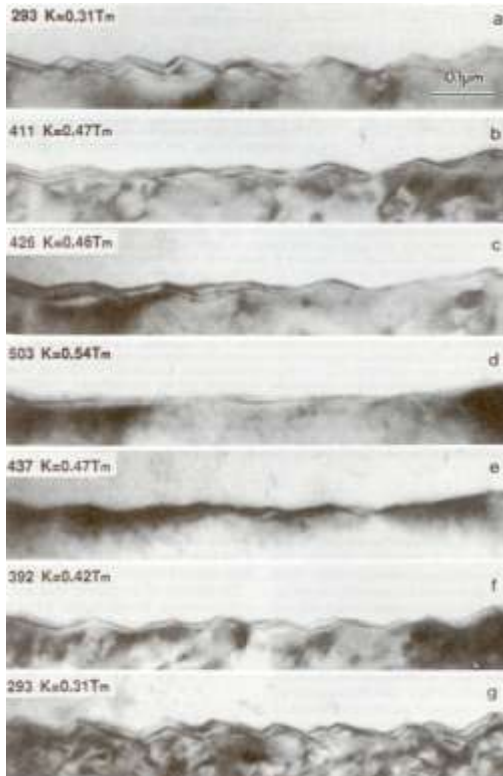
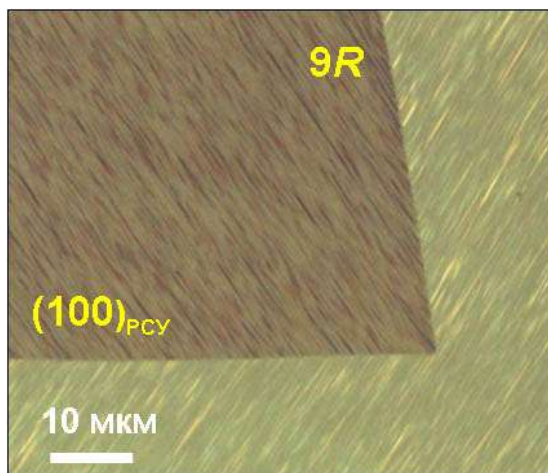
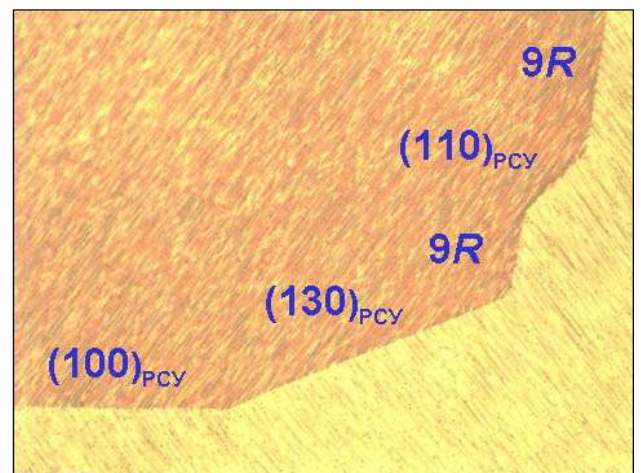


Рис. 1.7. Обратимый переход ограничения – потери огранки изначально ограненной симметричной границы наклона  $\Sigma 3$   $\langle 111 \rangle$  в Al, содержащей фасетки  $\{112\}_1/\{112\}_2$ , (a-d) нагрев и (d-g) охлаждение, время выдержки при каждой температуре 30 мин [44].



(a)



(б)

Рис. 1.8. Оптические микрофотографии ГЗ наклона  $\Sigma 3$  в Cu: рост числа фасеток с уменьшением температуры (а) 800°C и (б) 400°C.

ГЗ  $8,4^\circ$  в исследуемом температурном интервале не двигалась. ГЗ  $12,0^\circ$  и  $14,3^\circ$  во время миграции огранились. При этом граница  $12,0^\circ$  мигрировала с одной фасеткой, которая оставалась стабильной и неподвижной в течение отжига при различных температурах. Данная ГЗ с фасеткой начала мигрировать нестационарно, только когда температура стала понижаться. ГЗ  $14,3^\circ$  до  $600^\circ\text{C}$  мигрировала с несколькими фасетками, а выше этой температуры мигрировала стационарно в виде полупетли. ГЗ  $16,0^\circ$  во всем температурном интервале исследования мигрировала стационарно с постоянной движущей силой.

По результатам своей работы авторы предложили критерий разделения границ на классы мало- и большеугловых ГЗ. Соответственно, энергитически изотропная граница наклона  $16,0^\circ \langle 100 \rangle$  может быть определена как больше угловая граница, а изотропные границы наклона  $8,4^\circ$ ,  $12,0^\circ$  и  $14,3^\circ \langle 100 \rangle$  могут быть отнесены к малоугловым границам.



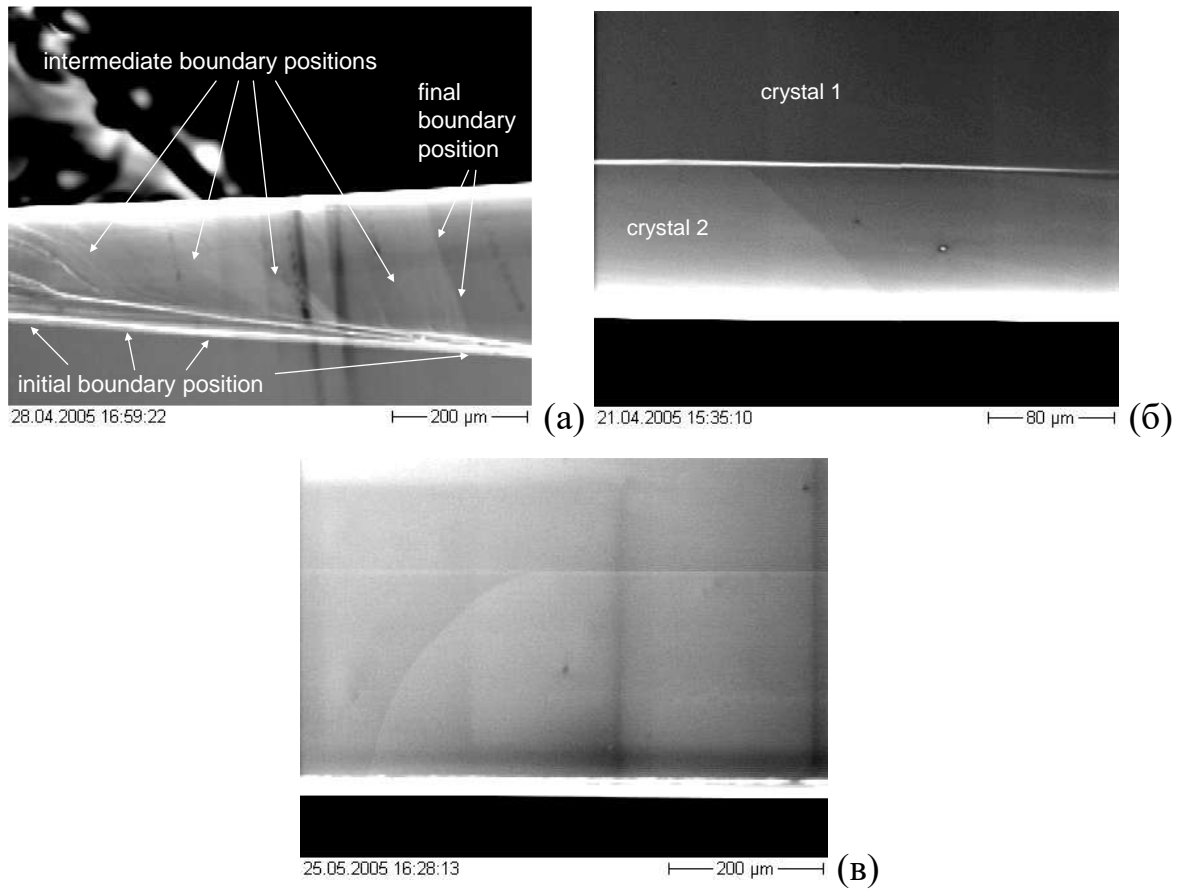


Рис. 1.9. СЭМ-микрофотографии границы наклона  $\langle 100 \rangle$  в Al с углами разориентации (а)  $12,0^\circ$  после охлаждения от  $630^\circ\text{C}$ , (б)  $14,3^\circ$  температурный интервал от  $450$  до  $480^\circ\text{C}$  и (в)  $16,0^\circ$  при температуре  $430^\circ\text{C}$ .

## 1.2. Фазовые переходы смачивания

Смачивание изучают почти 200 лет. Тем не менее, некоторые принципиальные проблемы еще не решены. По замечанию лауреата Нобелевской премии 1991 года П.Ж. де Жена, «несмотря на исключительную важность, эти процессы (смачивание и растекание) до сих пор недостаточно понятны... Что касается теории, то лишь через 180 лет после пионерских работ Юнга и Лапласа (1804 - 1805 годы) некоторые фундаментальные проблемы капиллярности начинают решаться» [49].

Рассмотрим равновесие трех фаз: твердого тела ( $T$ ), жидкости ( $Ж$ ) и равновесного пара ( $Г$ ). Условие механического равновесия такой системы, как видно из Рис. 1.10, можно записать в виде

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta, \quad (1.2)$$

где  $\sigma_{ТГ}$ ,  $\sigma_{ТЖ}$  и  $\sigma_{ЖГ}$  – поверхностные натяжения межфазных границ твердое тело – газ, твердое тело – жидкость и жидкость – газ соответственно.

Введем также коэффициент растекания  $S$  по формуле:

$$S = \sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} - \sigma_{ЖГ}. \quad (1.3)$$

Если  $\theta > 0$ , то смачивание поверхности не происходит и  $S < 0$ . Если  $\theta = 0$ , то это соответствует полному смачиванию и  $S = 0$ . В случае полного термодинамического равновесия  $S$  не может быть положительной величиной, т.к. в противном случае поверхность раздела «твердое - газ» не могла бы существовать: ей было бы выгодно покрыться тонким слоем жидкости и снижать таким образом свою поверхностную энергию с величины  $\sigma_{ТГ}$  до величины  $\sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ}$ . Будучи при низкой температуре отрицательной величиной,  $S$  может возрасти с ростом температуры и при некоторой  $T = T_w$  сравняться с нулем. Такое явление называют переходом смачивания, или переходом Кана.

Круг явлений, которые можно понять, исходя из разработанных Каном представлений, весьма широк. Это и поведение межфазных границ в жидкостях, и границ раздела твердое тело – жидкость и т.д. Наиболее простая ситуация, когда температура системы близка к критической точке  $T_c$ . При этом

характерный размер, на котором заметно меняется плотность жидкости и газа, много больше межатомного расстояния. Тогда для свободной энергии жидкости или газа можно взять выражение Ван-дер-Ваальса:

$$\sigma_d = \int_0^{\infty} dz \left\{ \frac{1}{2} L \left( \frac{d\rho}{dz} \right)^2 + W(\rho) \right\}, \quad (1.4)$$

где  $z$  – расстояние от поверхности твердого тела;  $W(\rho) = F(\rho) - \rho\mu - P$ ;  $P$  – давление;  $F$  – объемная плотность свободной энергии в жидкости;  $\mu$  – химический потенциал;  $\rho$  – плотность;  $L$  – коэффициент, не зависящий от  $\rho'(z)$  и любых производных более высокого порядка.

Однако в  $\sigma_{ТЖ}(\sigma_{ТГ})$  дает вклад не только величина  $\sigma_d$ , связанная с искажением профиля плотности вблизи поверхности, но и величина  $\sigma_c$ , вызванная наличием самой поверхности. В простейшем случае ее можно представить в виде:

$$\sigma_c = \sigma_0 - \gamma_1 \rho_\Gamma + \frac{1}{2} \gamma_2 \rho_\Gamma^2, \quad (1.5)$$

где  $\rho_\Gamma = \rho(0)$  – плотность вещества в тонком поверхностном слое. Минимизируя (1.4) с граничными условиями  $\rho_\Gamma = \rho(0)$  и  $\rho_b = \rho(\infty)$ , где  $\rho_b = \rho_\Gamma$  или  $\rho_b = \rho_{ж}$ . Последний шаг состоит в минимизации общей энергии  $\sigma_{общ}$  по  $\rho_\Gamma$ :

$$\sigma_{общ} = \sigma_d + \sigma_c = \int_{\rho_b}^{\rho_\Gamma} \sqrt{2LW(\rho)} d\rho + \sigma_0 - \gamma_1 \rho_\Gamma + \frac{1}{2} \gamma_2 \rho_\Gamma^2 \quad (1.6)$$

$$\text{и } \gamma_1 - \gamma_2 \rho_\Gamma = \sqrt{2LW(\rho)}. \quad (1.7)$$

Функция  $W(\rho)$  должна иметь два одинаковых минимума: при  $\rho = \rho_{ж}$  и  $\rho' = \rho_\Gamma$  (рис. 1.11 а). Графический анализ уравнения (1.7) (см. рис. 1.10 б и в) показывает: минимумам на свободной энергии отвечает два корня ( $\rho'$  и  $\rho''$ ) из четырех; коэффициент растекания выражается через заштрихованные площади:  
 $S = S_1 + S_2$

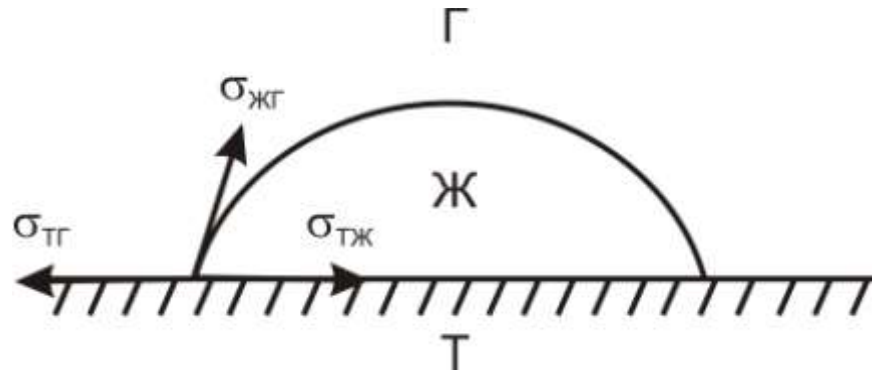


Рис. 1.10. Равновесие твердого тела, жидкости и газа.

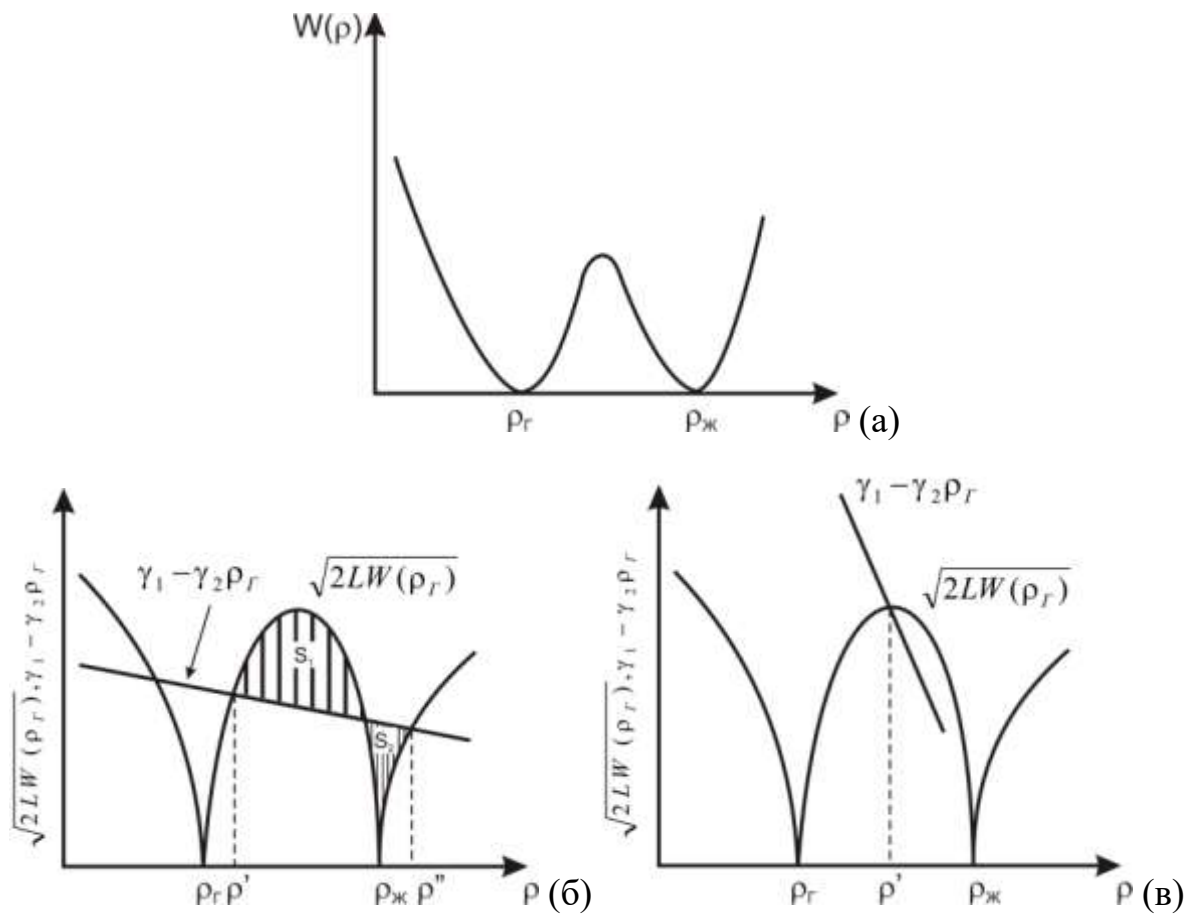


Рис. 1.11. (а) Схематический вид зависимости  $W(\rho)$  для перехода смачивания, (б, в) условия сосуществования различных поверхностей переход I и II рода, соответственно.

Очевидно, что корень  $\rho'$  отвечает границе твердое тело – газ, корень  $\rho''$  – границе твердое тело – жидкость. Если  $S_1 < S_2$ , то могут сосуществовать обе поверхности, такая ситуация называется ограниченной смачиваемостью (см. рис. 1.11).

С ростом температуры прямая на Рис. 1.11 б будет подниматься, и при  $T=T_W$ , когда  $S_1 = S_2$ , происходит переход смачивания. В ситуации, изображенной на Рис. 1.11 в, переход будет происходить по типу перехода II рода: при  $T=T_W$  и  $\rho' = \rho_{ж}$ .

### 1.2.1. Зернограничные фазовые переходы смачивания

Около 20 лет назад началось активное исследование явления смачивания на ГЗ (в России это две исследовательские группы под руководством профессоров Л.С. Швиндлермана и Б.С. Бокштейна). Круг исследований данных групп широк (смачивание, предсмачивание, предплавление, форма канавок на ГЗ и т.д.), работы проводились как на поликристаллах, так и на индивидуальных ГЗ.

При смачивании внешней поверхности в равновесии находятся три фазы: твердая, жидкая и газообразная или твердая и две жидких. В тоже время, при смачивании ГЗ в контакте между собой находится только две фазы: жидкая и твердая, содержащая ГЗ (рис. 1.12). Поэтому величина контактного угла  $\theta_{ГЗ}$  в месте выхода ГЗ на поверхность раздела твердой и жидкой фаз определяется тоже только двумя значениями поверхностных энергий (энергией ГЗ  $\sigma_{ГЗ}$  и энергией межфазной границы раздела твердой и жидкой фаз  $\sigma_{ТЖ}$ ), а не тремя, как в обычных экспериментах:

$$\sigma_{ГЗ} = 2\sigma_{ТЖ} \cos(\theta_{ГЗ} / 2). \quad (1.8)$$

Для понимания зернограничного фазового перехода смачивания рассмотрим контакт между бикристаллом и жидкой фазой (рис. 1.12). Рассматривается два возможных варианта:

1. Энергия  $\sigma_{ГЗ}$  ГЗ меньше, чем энергия двух межфазных границ раздела твердой и жидкой фаз  $2 \sigma_{ТЖ}$ . В этом случае ГЗ неполностью смочена жидкой фазой, и контактный угол  $\theta_{ГЗ} > 0$  (рис. 1.12 а).

2. Если энергия  $\sigma_{ГЗ}$  ГЗ больше, чем  $2 \sigma_{ТЖ}$ , то ГЗ полностью смочена жидкой фазой и контактный угол  $\theta = 0$  (рис. 1.12 б). В этом случае ГЗ не может существовать в равновесии с жидкой фазой и должна исчезнуть, будучи заменена на прослойку жидкой фазы.

В некоторых системах переход от неполного смачивания ГЗ жидкой фазой к полному может происходить при изменении температуры. Рассмотрим представленную на Рис. 1.12 схему зависимостей энергий  $\sigma_{ГЗ}$  и  $\sigma_{ТЖ}$  от температуры.

В случае пересечения температурных зависимостей  $2 \sigma_{ТЖ}(T)$  и  $\sigma_{ГЗ}(T)$ , при температуре их пересечения  $T_w$  происходит зернограничный фазовый переход смачивания. Контактный угол  $\theta_{ГЗ}$ , в месте выхода ГЗ на поверхность раздела твердой и жидкой фаз, постепенно понижается с ростом температуры и становится равным нулю при температуре фазового перехода смачивания  $T_w$  (рис. 1.12 г). При температурах выше  $T_w$  контактный угол остается равным нулю.

На объемной фазовой диаграмме в это случае появляется еще одна линия, но не обычная линия объемного фазового перехода, а "зернограничная". Это – конода зернограничного фазового перехода смачивания при температуре  $T_w$  в двухфазной области  $S+L$  на фазовой диаграмме, в которой находятся в равновесии твердая и жидкая фазы. Данная линия показывает, что выше нее ГЗ не может существовать в равновесии с жидкой фазой и должна исчезнуть. Такое "исчезновение" ГЗ при температуре  $T_w$  и есть зернограничный фазовый переход смачивания. Жидкая фаза выше  $T_w$  должна образовать слой, разделяющий отдельные твердые кристаллиты друг от друга. Уменьшение контактного угла до нуля с ростом температуры впервые наблюдалось на двухфазных поликристаллах в системах Zn–Sn [50], Al–Sn [50, 51], Al–Cd [51], Al–In [51] и Al–Pb [50].

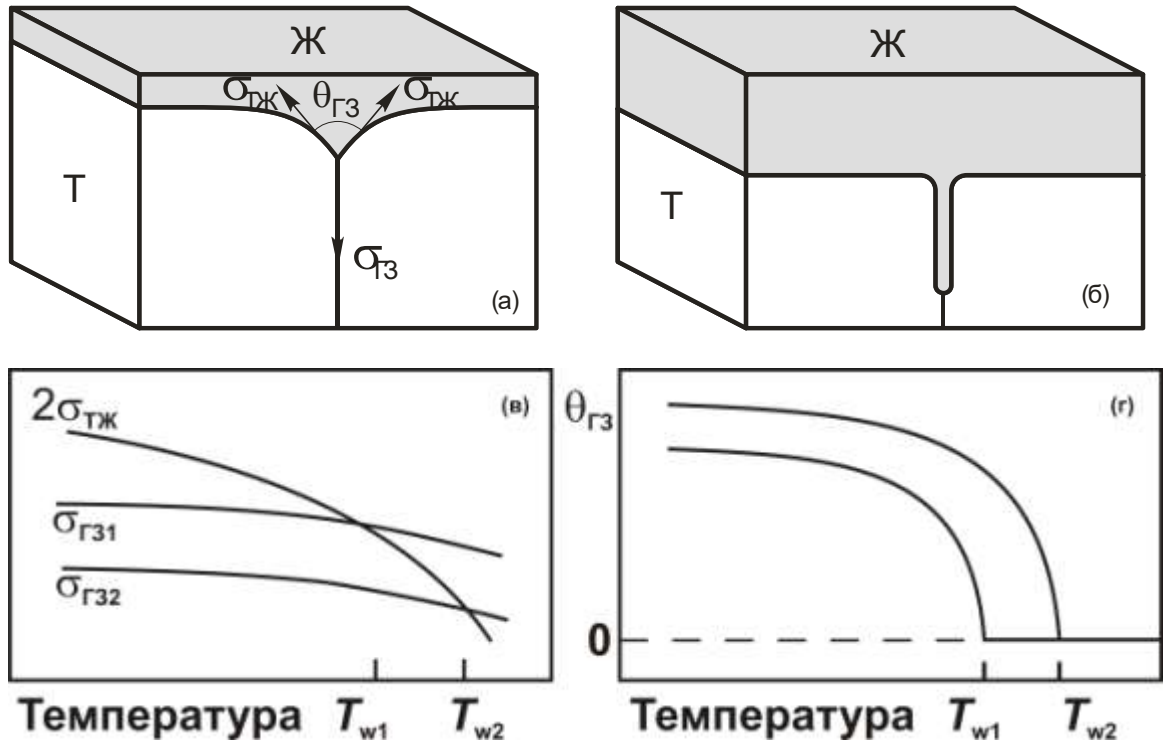


Рис. 1.12. (а) Бикристалл в контакте с жидкой фазой при  $T < T_w$ . Граница зерен смочена неполностью, контактный угол  $\theta > 0$ . (б) Граница зерен смочена полностью  $T > T_w$ ,  $\theta = 0$ . (в) Схема температурных зависимостей  $2\sigma_{ГЖ}(T)$ ,  $\sigma_{ГЗ1}(T)$  и  $\sigma_{ГЗ2}(T)$ . Они пересекаются между собой при температурах  $T_{w1}$  и  $T_{w2}$  зернограничного фазового перехода смачивания. (г) Схема температурных зависимостей контактного угла  $\theta$ , соответствующих кривым на (в).

В случае, когда две ГЗ имеют разные энергии, фазовый переход смачивания будет наступать при разных температурах. Чем выше энергия границы  $\sigma_{ГЗ}$ , тем при более низкой температуре  $T_w$  будет лежать точка пересечения температурных зависимостей  $2\sigma_{ГЖ}(T)$  и  $\sigma_{ГЗ}(T)$  (см. рис. 1.12 в). Температурные зависимости контактного угла для двух ГЗ с разной энергией схематично показаны на рис. 1.12 г. Таким образом, в двухфазной области  $S+L$  на объемной фазовой диаграмме должно существовать целое семейство линий зернограничного фазового перехода смачивания для ГЗ с разной энергией.

Для твердофазного смачивания схема аналогична жидкофазному (см. рис. 1.12). Расчет проводится по той же формуле (1.8), только вместо расплава ГЗ заменяется твердым раствором.

### 1.2.2. Модели зернограничного фазового перехода смачивания

Обычно, переход от неполного к полному смачиванию ГЗ происходит с ростом температуры. Температура, при которой происходит переход смачивания, называется температурой смачивания  $T_w$ . В главе 4, где рассматриваются зернограничные фазовые переходы смачивания, именно  $T_w$  мы и определили. Хотелось бы упомянуть о теоретических работах, в которых описаны модели зернограничных фазовых переходов смачивания. В этих моделях главным параметром является угол разориентации ГЗ.

Недавно М. Такашима и др. [52] предложили простую модель для предсказания поведения смачивания высокоугловых ГЗ с различными геометрическими степенями свободы, т.е. углом разориентации или отклонением плоскости ГЗ, эта модель была проверена на системе Fe–Mn–Cu. Авторы отметили, что большинство малоугловых ГЗ с углом разориентации меньше  $10^\circ$  в системе Fe–Mn–Cu не смочены (рис. 1.13 а). Интерпретация поведения смачивания по средствам модели зернограничной энергии, которая учитывает рассмотрение пяти микроскопических степеней свободы, приводит к корректным предсказаниям поведения ГЗ в 80% исследованных случаях. На



Рис. 1.13 б приведены для сравнения экспериментальные данные по смачиванию (темные кружки) и результаты, предсказанные моделью (пустые кружки).

В работе [53] рассматривается смачивание малоугловых ГЗ жидкой фазой (схема представлена на рис. 1.14). Продемонстрировано, что классическая модель Рида - Шокли для малоугловых ГЗ (1.9) не может предсказать величину угла разориентации, при котором происходит зернограничный фазовый переход смачивания:

$$\gamma_b = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \theta \ln\left(\frac{\alpha e}{2\pi\theta}\right), \quad (1.9)$$

где  $G$ ,  $b$  и  $\nu$  - соответственно, модуль сдвига, вектор Бюргерса краевой дислокации и коэффициент Пуансона, а  $\alpha$  - численная константа. Не пригодность модели Рида - Шокли связана с тем, что переход смачивания на малоугловой ГЗ ассоциируется с низким значением энергии границы раздела твердой и жидкой фаз.

Автором был предложен приближенный метод для вычисления энергии малоугловой ГЗ, которая приставляет собой набор дислокаций со смоченными ядрами. Упругая область такой ГЗ вычисляется как суперпозиция упругих областей индивидуальных дислокаций со смоченным ядром и переменным радиусом ядра. Полная энергия ГЗ, которая является суммой энергий упругих напряжений и энергией поверхности твердое/жидкое, минимальна при некотором значении радиуса ядра. Для случая изотропной упругости,  $\theta_w$  зависит от коэффициента Пуансона  $\nu$ , вектора Бюргерса дислокации  $b$ , и радиуса Франка  $R_F$  (1.10), для  $\nu = 0,3$   $\theta_w \approx 0,19 b/R_F$ . С этим соотношением эксперименты по смачиванию малоугловых ГЗ могут использоваться как средство для объяснения возможности существования смоченного ядра дислокации:

$$R_F = \frac{Gb^2}{8\pi^2(1-\nu)\gamma_s} \quad (1.10)$$

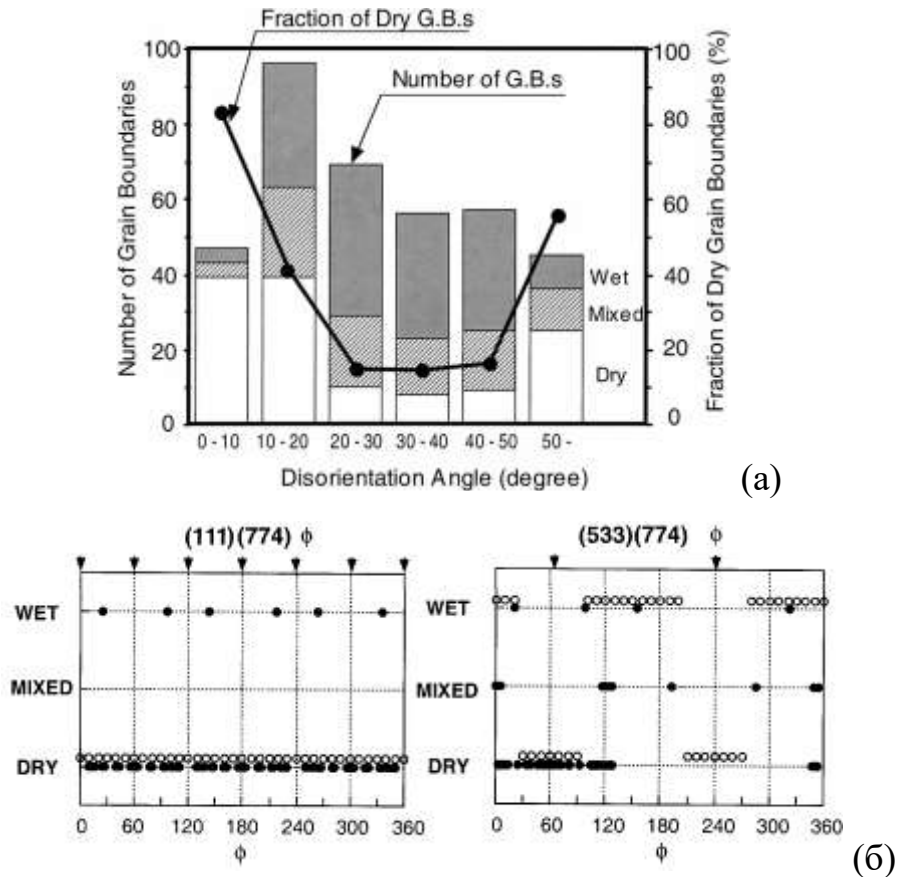


Рис. 1.13. (а) Гистограмма смоченных, частично смоченных и сухих ГЗ. Показана и доля сухих ГЗ как функция разориентации. (б) Сравнение экспериментальных данных по смачиванию (темные кружки) и результатов, предсказанных моделью (пустые кружки). Стрелочки указывают значения двойникового угла.

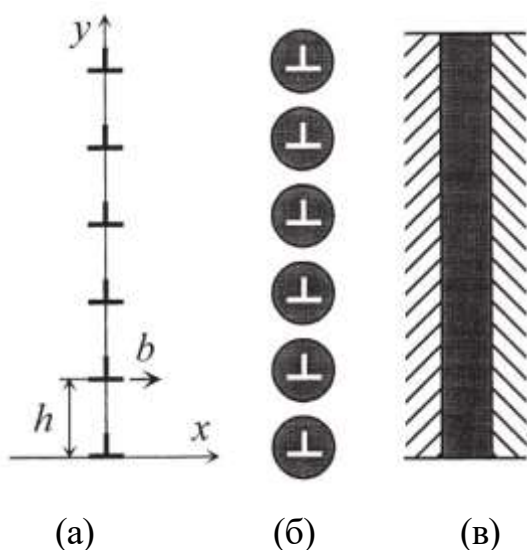


Рис. 1.14. (а) Симметричная малоугловая ГЗ наклона, представленная в виде стенки краевых дислокаций, (б) набор смоченных ядер дислокаций, (в) симметричная малоугловая ГЗ, наклона полностью смоченная жидкой фазой.

### 1.2.3. Фазовые переходы смачивания I и II рода

Если энергия ГЗ  $\sigma_{ГЗ}$  и энергия межфазной границы раздела твердой и жидкой фаз  $\sigma_{ТЖ}$  линейно зависят от температуры, то феноменологическая теория [54] предсказывает, что на ГЗ происходит фазовый переход смачивания первого рода (как и для перехода смачивания твердой подложки жидкостью), и производная энергии ГЗ по температуре имеет разрыв  $\Delta$  в точке  $T_W$ , который равен:

$$(2\sigma_{ТЖ})/T - \sigma_{ГЗ}/T = -2\sigma_{ТЖ}(\cos \theta_{ГЗ})/T. \quad (1.11)$$

Выражение (1.11) получается путем дифференцирования по температуре правила косинусов для треугольника, образованного векторами  $\sigma_{ГЗ}$ ,  $\sigma_{ТЖ}$  и  $\sigma_{ТЖ}$  (см. рис. 1.12) при температуре перехода  $T_W$ , когда  $\cos \theta_{ГЗ} = 1$ . Иными словами, если при  $T_W$  наблюдается разрыв  $\Delta$  производной энергии ГЗ по температуре, равный  $[\partial\sigma_{ГЗ}/\partial T - \partial 2\sigma_{ТЖ}/\partial T]$ , то данный зернограничный переход смачивания является фазовым переходом I рода. Если  $\partial\sigma_{ГЗ}/\partial T = \partial 2\sigma_{ТЖ}/\partial T$  при  $T_W$ , то это является признаком фазового перехода II рода.

Теоретически предсказано, что при переходе смачивания I рода контактный угол пропорционален  $\tau^{1/2}$ , где  $\tau = (T - T_W)/T_W$  [55]. В случае, если фазовый переход II рода, контактный угол должен быть пропорционален  $\tau^{3/2}$ . Иными словами, температурная зависимость контактного угла должна быть выпуклой для случая перехода I рода и вогнутой для случая II рода.

Ранее зернограничные фазовые переходы смачивания исследовались на бикристаллах алюминия, цинка и меди в системах Al–Sn, Zn–Sn, Cu–In и Al–Zn [56-60]. Во всех случаях температурные зависимости контактного угла имели выпуклую форму и был зафиксирован разрыв первой производной энергии ГЗ по температуре. Также экспериментальные точки на зависимостях  $\theta(\tau)$  соответствовали наклону 1/2. Все эти данные соответствуют тому, что в данных системах происходил зернограничный фазовый переход смачивания I рода.

### 1.2.4. Кинетические параметры процесса роста зернограничных канавок

Расчет кинетических параметров процессов роста канавок осуществляется в предположении, что полученные кинетические зависимости удовлетворяют степенному закону:

$$h = kt^n, \quad (1.12)$$

где  $h$  – глубина канавки,  $t$  – время отжига,  $k$  – кинетический коэффициент скорости роста канавки, а  $n$  – показатель степени. Для определения показателя роста  $n$  кинетические зависимости спрямлялись в логарифмических координатах.

Серия работ [61-63] посвящена теоретическому анализу движущих сил образования и роста канавок по ГЗ, а так же в ней представлены разработанные кинетические модели.

Авторами было рассмотрено два макроскопических механизма роста канавок ГЗ:

- Двухстадийный механизм, включающий две последовательные стадии – переход атомов тугоплавкого металла со стенок в объем канавки, при этом расплав перенасыщается, и вынос избыточного количества атомов тугоплавкого компонента из объема канавки наружу.
- Одностадийный механизм. Он включает вынос атомов тугоплавкого металла со стенок из объема канавки посредством диффузии в слое малой (по сравнению с размерами канавки) толщины вдоль границы раздела твердое – жидкое.

Результаты анализа, проведенного в данных работах, показывают:

- Если в области неполного смачивания рост канавки происходит в две стадии – растворение атомов твердого металла в расплаве и диффузионный вынос их из канавки – то при диффузионном контроле процесса  $h \sim t^{1/3}$ . Авторы сравнили это предсказание со своими экспериментальными данными (система

Al–Sn) и установили, что такой закон реализуется для канавок маллинсовского типа.

- Если в области неполного смачивания рост канавки происходит путем диффузионного выноса атомов твердого металла в тонком поверхностном слое вдоль боковых стенок канавки, то  $h \sim t^{1/4}$ . Сравнение с экспериментальными данными, на той же системе, показало, что данный закон реализуется для канавок типа «клин».

- Если в области полного смачивания рост канавки происходит по двухстадийной схеме и контролируется диффузионной стадией, то  $h \sim t^{1/2}$ . Данный закон реализуется в системе Al–Sn для канавок типа «палец».

### 1.3. Постановка задачи

В диссертационной работе исследуются два основных направления: первое, – зернограничные фазовые переходы огранения – потери огранки и второе, – зернограничные фазовые переходы смачивания. В соответствии с этим и постановка задачи делится на две подзадачи.

1. Экспериментальный и теоретический анализ влияния огранения на подвижность ГЗ. Исследования перехода огранения – потеря огранки на мигрирующей индивидуальной ГЗ в цинке. Анализ нелинейности зависимостей смещения от времени для границ, мигрирующих с более чем одной фасеткой.

2. Анализ перехода от неполного смачивания к полному на индивидуальных ГЗ в цинке, смоченных расплавом/раствором на основе алюминия (твердофазное и жидкофазное смачивание). Определение температуры фазового перехода смачивания для каждой ГЗ и род зернограничного фазового перехода. Анализ температурного поведения сплавов цинк–алюминий, цинк–индий, цинк–олово и цирконий–ниобий.

## Глава 2. Методика эксперимента

### 2.1. Постановка физически корректного эксперимента по исследованию влияния ограничения на процесс миграции границ зерен

Известны два различных способа изучения миграции ГЗ: путем измерения среднего размера зерна при рекристаллизации и с помощью непосредственного изучения движения границы в бикристалле.

Из множества известных фактов, относящихся к движению ГЗ, подавляющее большинство получено из рекристаллизационных экспериментов. Поскольку в этих работах определяется результат движения множества границ, интерпретация данных ведется с точки зрения некоторой усредненной границы. Естественно, что изучение таких вопросов, как связь подвижности границы с ее кристаллографическими характеристиками, изучение эффектов, характерных для границы определенного типа и определенной структуры, изучение влияния ограничения на ее подвижность и т.д., этим методом невозможно. Поэтому для более глубокого понимания миграции ГЗ проводят исследования на индивидуальных ГЗ.

Эксперимент по исследованию миграции одиночной границы должен удовлетворять ряду требований:

1. Мы заранее должны знать характеристики изучаемой ГЗ, как внутренние – тип границы, кристаллографические параметры, так и внешние – движущую силу и встречающиеся на пути границы дефекты.

2. Методическая схема исследования миграции границы должна позволять определять движущую силу миграции, т.е. желательно иметь постоянную движущую силу в широком температурном интервале, т.к. в этом случае легко определить подвижность – важнейшую характеристику процесса миграции.

3. Положение и форма движущейся ГЗ должны непрерывно фиксироваться.

4. При анализе движения границы необходимо учитывать влияние возмущающих факторов (внешней поверхности кристалла, дислокаций, примеси, объемных включений) или правильно оценивать ситуацию, когда возмущением можно пренебречь.

При постановке эксперимента по исследованию влияния ограничения на процесс миграции ГЗ мы стремились удовлетворить всем перечисленным выше требованиям.

Целью методики исследования миграции ГЗ являлось определение скорости движения границы. Знание скорости движения границы, при известной движущей силе, позволяло определить важнейшую кинетическую характеристику границы, относящуюся к процессу миграции – подвижность границы.

## **2.2. Исследование миграции границы зерен при постоянной движущей силе**

### **2.2.1. Методическая схема исследования миграции**

В данной работе в качестве методики миграции ГЗ использовалась схема процесса миграции с постоянной движущей силой (рис. 2.1 в) [64]. Исследование таким методом исключает главную трудность методик «уголка» (рис. 2.1 а) и «клина» (рис. 2.1 б) [65 - 66], заключающуюся в необходимости установления величины движущей силы в каждый момент времени. В используемой методике постоянной движущей силой является уменьшение поверхностной энергии самой границы. В работах [67 - 69] и других, проведенных этими авторами, предполагалось, что кривизна границы, а так же пространственное положение относительно кристаллографических осей не меняются в процессе миграции.

Нами же, напротив, было замечено существенное влияние формы ГЗ на скорость миграции, а, следовательно – и на ее подвижность.

Сущность используемой схемы миграции представлена на Рис. 2.1 в: образец необходимо приготовить таким образом, чтобы он состоял из двух плоскопараллельных ГЗ замыкающихся искривленной полупетлей. В ходе эксперимента мы следили за формой полупетли и ее смещением.

На Рис. 2.2 приведена оптическая микрофотография ГЗ в процессе миграции ГЗ с фасеткой.

При взаимодействии внешней поверхности с ГЗ по линии выхода границы на поверхность образуется канавка термического травления. При смещении границы канавка начинает двигаться вместе с ней. Поскольку для образования канавки необходим диффузионной перенос массы, то подвижность канавки будет зависеть от ее размера: чем больше канавка, тем меньше подвижность. Поэтому, начиная с некоторого размера, канавка начинает тормозить движение границы. Если движущая сила миграции достаточно велика, то канавка может оторваться от границы, но сразу же начинается образование новой канавки и процесс периодически повторяется. Физически торможение границы канавкой должно проявляться либо в заметном искажении прямой пропорциональности зависимости  $l(t)$ , либо в скачкообразном изменении скорости движения ГЗ. Количественно задача о скорости перемещения границы, взаимодействующей с канавкой, наиболее полно решена в [70]. Отсутствие влияния канавки термического травления на миграцию ГЗ можно, по-видимому, объяснить низкой скоростью образования канавки при использованных в наших экспериментах температурах и временах. Все наши отжиги при изучении влияния ограничения на миграцию ГЗ проводились последовательно от низких температур до самых высоких для того, чтобы исключить активное образование канавки из-за выхода на поверхность потока вакансий при быстром охлаждении образца.

При необходимости повторения серии измерений образец переполировывался до полного удаления образовавшейся канавки термического травления.



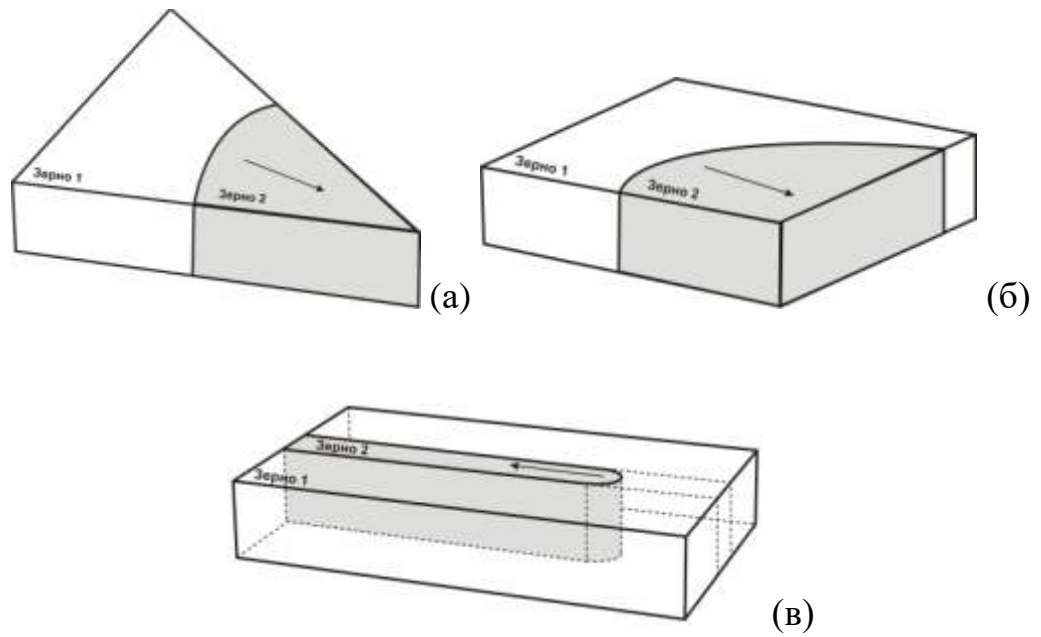


Рис. 2.1. Схемы экспериментального изучения процесса миграции индивидуальной ГЗ по методике (а) «уголка», (б) «клина», (в) с постоянной движущей силой.



Рис. 2.2. Вид мигрирующей ГЗ с фасеткой (граница наклона  $[10\bar{1}0]$  в цинке с углом разориентации  $30^\circ$ ).

При использованной методической схеме влияние дислокаций на миграцию ГЗ не учитывалось. В общем случае влияние решеточных дислокаций на миграцию ГЗ весьма сложно, поскольку взаимодействие дислокаций с границами может влиять на движение последних как через изменение движущей силы процесса миграции, так и через изменение структуры границы, а следовательно и ее подвижности. Особенно существенно наличие неоднородности в распределении дислокаций по кристаллу. Но так как в нашем случае движущей силой является уменьшение поверхностной энергии границы, то выращивая образец с одинаковой плотностью дислокаций в обоих зернах, можно устранить влияние дислокаций на движущую силу. Кроме того, приготовление образца таким образом, чтобы граница двигалась вдоль направления роста кристалла из жидкой фазы, устраняет чувствительность мигрирующей границы к неоднородности в распределении дислокаций, т.к. они в основном имеют ростовой характер. В наших экспериментах отсутствие заметного влияния дислокаций на миграцию границ подтверждается линейной зависимостью  $l(t)$ , ниже температуры потери огранки  $T_R$ .

### 2.2.2. Способ фиксации положения и формы границы

Для изучения характеристик миграции ГЗ мы проводили последовательные высокотемпературные отжиги образцов и фиксировали смещение границы со временем. Образцы отжигались в высокотемпературной приставке оптического микроскопа с использованием поляризованного света. Температуру стабилизировали с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Шаг по температуре между изотермическими отжигами составлял от 5 до  $10^\circ\text{C}$ . При переходе от одной постоянной температуры к другой «новая» температура высокотемпературной приставки и образца стабилизировалась в течение нескольких секунд. Образцы были защищены от окисления атмосферой высокочистого аргона. Исключительно важно сформировать и сохранить поляризационный контраст между различно ориентированными зернами, поэтому перед измерениями

образцы электрополировали в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Дополнительный поляризационный фильтр в отраженных лучах позволяет отличить различно ориентированные зерна по различной интенсивности отраженного луча. Форма ГЗ фиксировалась в ходе эксперимента с помощью цветной видеокамеры, соединенной с микроскопом и записывающим видеоманитофоном.

### 2.2.3. Измерение характеристик миграции

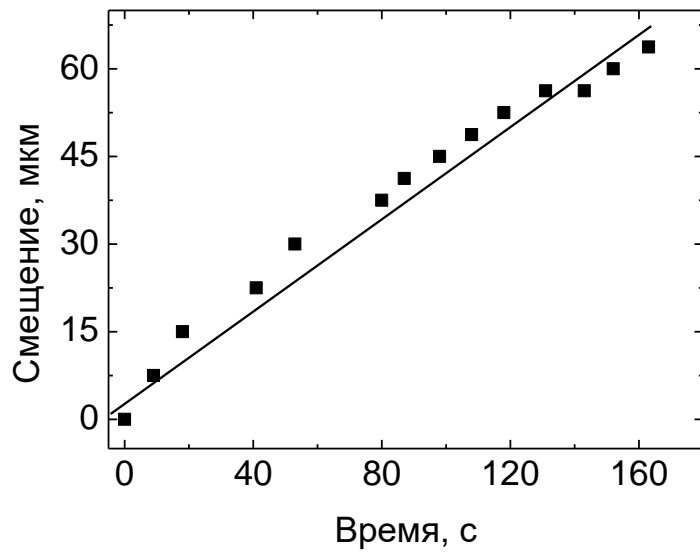
Для каждого образца при данной температуре изотермического отжига измерялось смещение ГЗ и строились зависимости смещения от времени. В случае стационарного движения ГЗ по наклону этих прямых рассчитывалась скорость миграции границы при данной температуре отжига (рис. 2.3 а). В случае нестационарного движения ГЗ строились касательные к каждому «искривленному» участку (рис. 2.3 б). Полученные значения скорости смещения границы ( $V$ ) умножали на ширину внутреннего зерна ( $a$ ) и строили график в координатах  $\lg M(T^{-1})$ , где  $M$  – это подвижность границы, а  $T$  – температура изотермического отжига.

Когда зависимость  $\lg M(T^{-1})$  описывается прямой линией, можно говорить об активационном характере процесса и рассчитать параметры зависимости  $\lg M(T^{-1})$ , т.е. энергию активации миграции  $E$  и предэкспоненциальный множитель в уравнение подвижности  $M_0$ . Эти величины рассчитывались по методу наименьших квадратов.

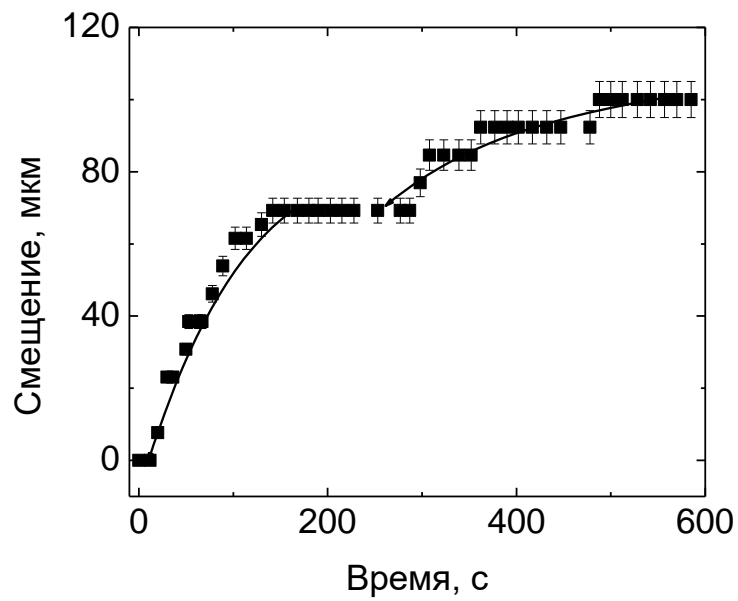
Уравнение подвижности:

$$M = M_0 e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (2.1)$$

В случае нестационарного движения получается область значений энергий активации миграции  $E$ , т.е. появление двух и более фасеток в процессе миграции ГЗ существенно усложняет понимание ее движения.



(а)



(б)

Рис. 2.3. Две типичные зависимости смещения от времени, зафиксированные в ходе наших экспериментов, вдали от температур потери огранки. (а) – миграция границы с одной фасеткой, (б) – миграция границы с несколькими фасетками.

## **2.3. Методика приготовления плоских би – и трикристаллических образцов**

### **2.3.1. Конструкция установки для выращивания кристаллов**

Для выращивания моно-, би- и трикристаллических образцов методом направленной кристаллизации служит специальная полуавтоматическая установка, конструкция которой показана на Рис. 2.4.

На станине 1 закреплена кварцевая трубка 7, в которую вставляется водоохлаждаемая державка 8 с образцом. На тележке 2 закреплена печь 6, внутри которой проходит кварцевая трубка 7. Тележка с печью может перемещаться вдоль трубки при помощи стержня 3 с нанесенной на него резьбой. Вращение передается через вариатор 4 от электромотора 5.

Образец помещался в графитовую лодочку (рис. 2.5), которая фиксировалась на водоохлаждаемой державке (рис. 2.6) при помощи скобок из нихромовой проволоки. При этом часть затравки с разведенными на определенный угол зернами находилась на водоохлаждаемой державке. Пространство между затравкой и частями державки засыпалось графитовой пылью для исключения натеков расплавленного металла и образования паразитных зерен. Выращивание кристалла осуществлялось в атмосфере особо чистого аргона (ОСЧ). Температура поддерживалась прибором ВРТ с точностью  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , скорость перемещения зоны  $\sim 10$  см/час.

### **2.3.2. Приготовление плоских бикристаллических образцов для проведения экспериментов по миграции**

Приготовление бикристаллических образцов с точно заданными кристаллографическими параметрами составляет один из самых важных этапов эксперимента по исследованию миграции по схеме с постоянной движущей силой.

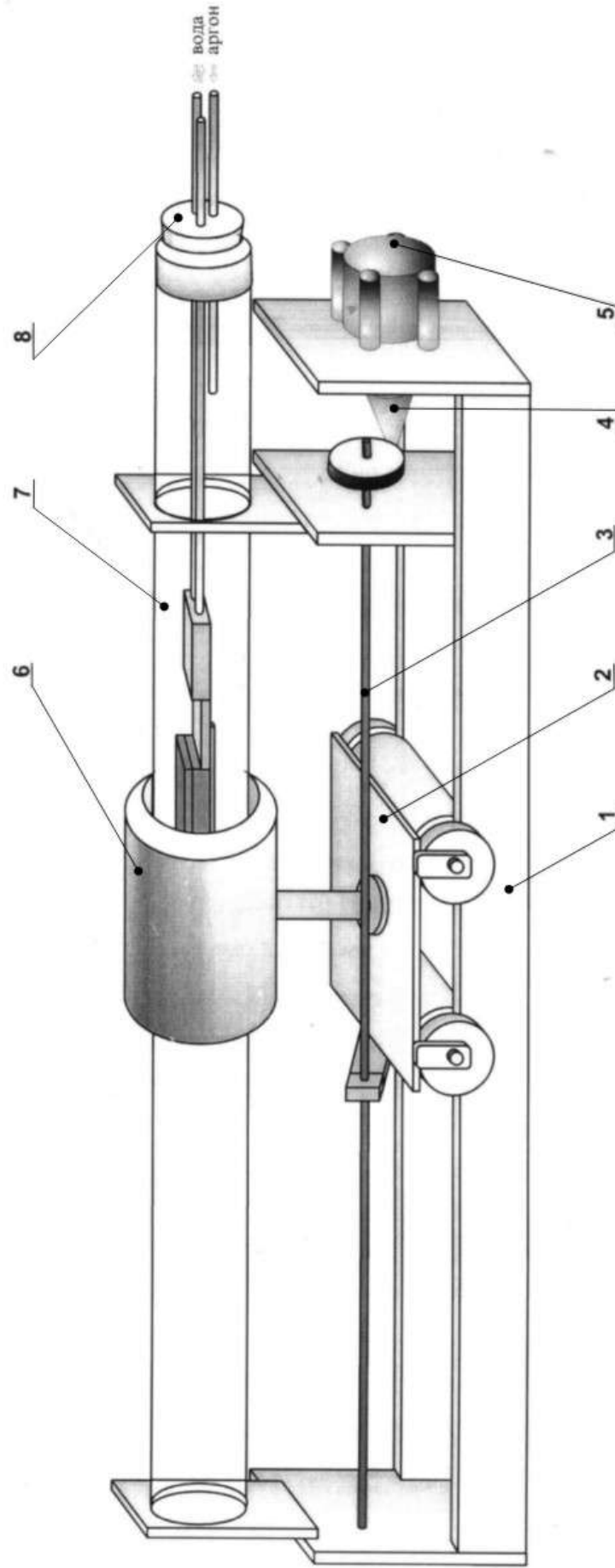


Рис. 2.4. Установка для выращивания кристаллов.

1 – станина; 2 – тележка; 3 – винтовой стержень; 4 – редуктор; 5 – электромотор; 6 – печь; 7 – кварцевая трубка; 8 – держатель.

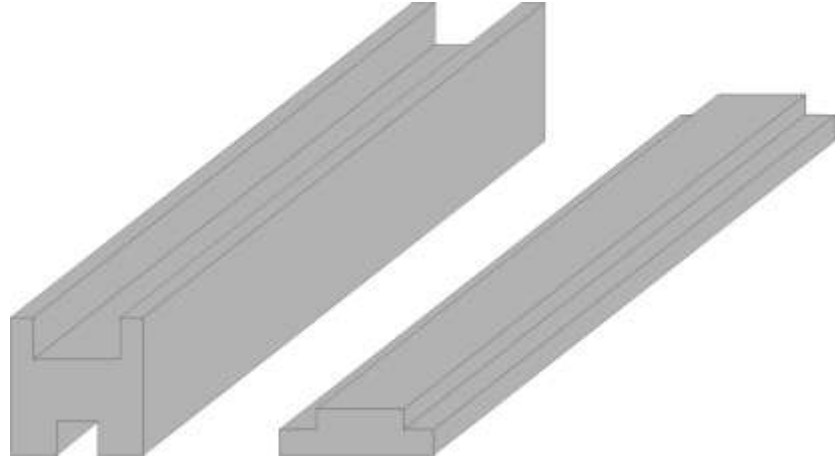


Рис. 2.5. Графитовая лодочка.



Рис. 2.6. Водоохлаждаемая державка.

Основные этапы этого процесса:

1. Получение монокристаллов.
2. Приготовление необходимой затравки для бикристалла.
3. Выращивание I-го бикристалла с заданной границей.
4. Приготовление затравки для выращивания II -го бикристалла с той же границей.
5. Выращивание II -го бикристалла с той же границей.
6. Приготовление образцов для непосредственного исследования под микроскопом.

*1 этап.* Плоские моно- (би-) кристаллы получали методом направленной кристаллизации в лодочке из высокочистого графита (марки ВПГ ОСЧ). Для выращивания кристаллов использовали плоские заготовки из цинка, прокатанные до толщины 2-3 мм. Соединение поликристаллической заготовки с монокристаллической затравкой производилось на специальном приспособлении, конструкция которого показана на Рис. 2.7. Печь представляет собой графитовый корпус, в среднюю часть которого вставлен нагреватель (нихромовая спираль). При пропускании через нагреватель тока порядка 2,4 А на поверхности средней части, находящейся над нагревателем, образуется зона с температурой, достаточной для плавления цинка. Для удаления пленки оксидов заготовка и затравка химически полировались перед приваркой в концентрированной азотной кислоте, промывались в воде и высушивались. Во время приварки с расплавленных частей затравки и заготовки острой иглой удалялся оставшийся слой оксида, и они соединялись. Следовало добиться как можно более ровной поверхности шва, чтобы при выращивании частицы оксидов и неровности поверхности не служили местами зарождения «паразитных» зерен. Область перехода от затравки к заготовке (размером до 5 мм) должна быть более узкой, чем затравка и заготовка, чтобы дефекты затравки не прорастали в выращиваемый кристалл. Для того чтобы избежать прорастания блоков, можно также приварить затравку к заготовке через «ступеньку» (рис. 2.8).



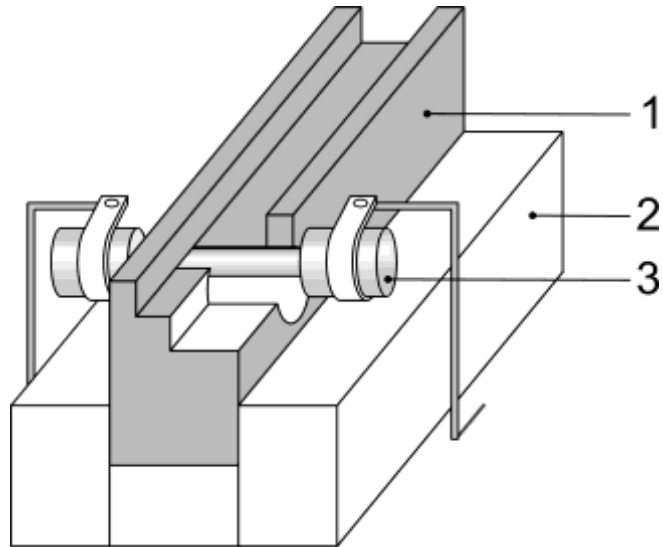


Рис. 2.7. Приспособление для приварки затравки.

1. Графитовая лодочка.
2. Огнеупорный кирпич.
3. Силитовый нагреватель.



Рис. 2.8. Схема приварки монокристаллической затравки к заготовке.

*2 этап.* Из выращенного монокристалла вырезали две затравки (рис. 2.9). Из широкой затравки рос кристалл I, а из узкой – кристалл II (среднее зерно). Затравки вырезали так, что их боковые поверхности были разориентированы на определенный угол.

*3 этап.* Поликристаллическая заготовка для бикристалла представляет собой «вилочку»: вдоль заготовки делали два параллельных реза на расстоянии 2-3 мм друг от друга, длиной 20 мм. На Рис. 2.10 представлены этапы приварки двух затравок к заготовке. К средней части плоской заготовки приваривалась узкая затравка, а к крайней – другая широкая затравка. Затравки располагались одна под другой таким образом, чтобы оси  $(11\bar{2}0)$  обеих затравок были перпендикулярны к плоской поверхности образца.

*4 этап.* Для изучения миграции границ в цинке требуются довольно большие движущие силы, и среднее зерно поэтому должно быть довольно узким. Сделать это сразу довольно трудно, поэтому часть выращенного бикристалла вновь служила затравкой. На ней делались разрезы по границе, т.е. «вилочка» перед локальным плавлением. После сплавления делались разрезы уже в заготовке, но расстояние между ними было много меньше, чем на затравке.

*5 этап.* После выращивания из новой затравки получался бикристалл с шириной среднего зерна, пригодной для исследования по методике с постоянной движущей силой (см. рис. 2.11).

*6 этап.* Для изучения процесса миграции среднее зерно должно замыкаться, образуя полупетлю. Для получения такой полупетли существует два основных метода: метод миграции и метод плавления [71]. Для цинка метод миграции непригоден.

Сущность методов плавления заключается в том, что если каким-либо образом частично расплавить образец так, что обе границы встретят искривленный фронт кристаллизации, то при охлаждении образец кристаллизуется так, что направление границы совпадет с направлением

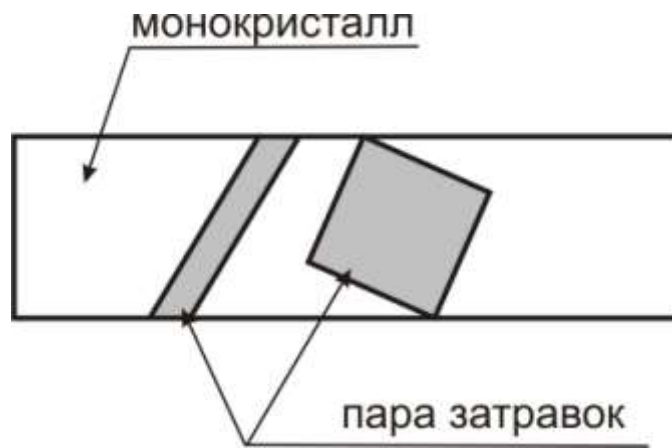


Рис 2.9. Схема раскроя монокристалла на затравки.

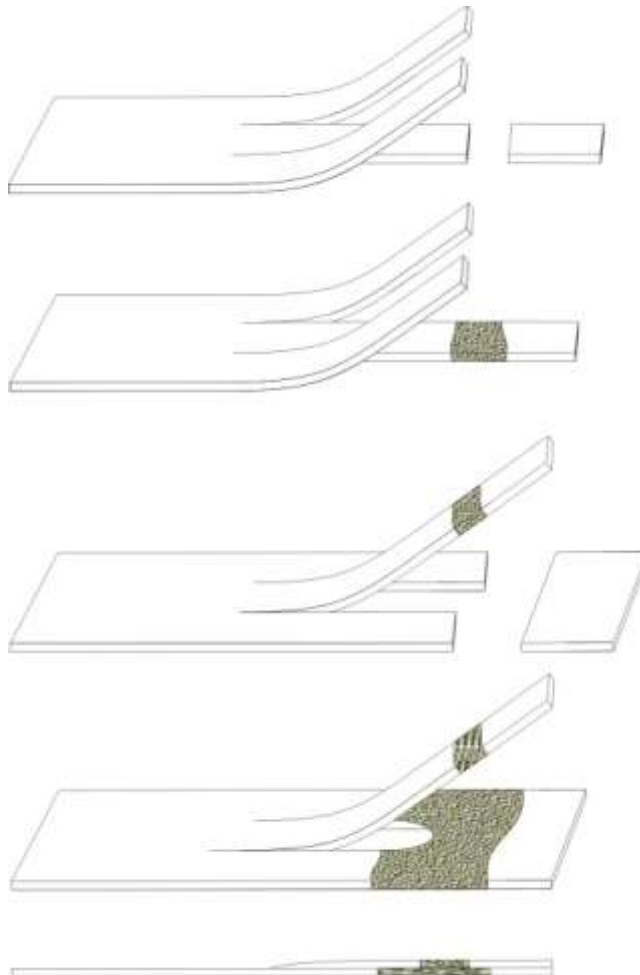


Рис 2.10. Схема соединения затравок с заготовкой.

теплоотовода, и обе границы «растут» к центру кривизны, где они и встречаются. В наших условиях эксперимента центр кривизны чаще всего лежит за пределами образца.

Нами использовался другой вариант метода плавления. Идея его представлена на Рис. 2.12. Вдоль границы образца делается надрез длиной 5-7 мм. Образец помещается на нагреватель, сначала плавится левая часть бикристалла. Достигнув конца надреза, фронт кристаллизации изгибается по направлению к другому надрезу. Центр кривизны в этом месте находится в пределах образца. В тот момент, когда фронт кристаллизации пересечет вторую границу нужно резко снизить температуру печи. Этот вариант метода оказался для цинка самым пригодным.

Следует отметить, что на каждой стадии проводился кристаллографический анализ бикристаллов.

### **2.3.3. Высокотемпературная приставка к оптическому микроскопу**

В работе использовалась высокотемпературная приставка к оптическому микроскопу. Наличие стеклянного обзорного окна в приставке позволяет непрерывно наблюдать и фиксировать положение движущейся границы в поляризованном свете с помощью цветной видеокамеры. В данной приставке возможен длительный отжиг в инертной атмосфере с высокоточным поддержанием температуры в однородном по длине образца температурном поле. Кроме того, приставка обеспечивает возможность измерения температуры образца.

На Рис. 2.13 представлена установка, которая включает в себя: 1 – высокотемпературную приставку, 2 – видеокамеру, 3 – ВРТ-3, 4 – видеомагнитофон и 5 – монитор. Высокотемпературная приставка представляет собой герметичную нагреваемую камеру, рассчитанную на небольшое избыточное давление инертной атмосферы.

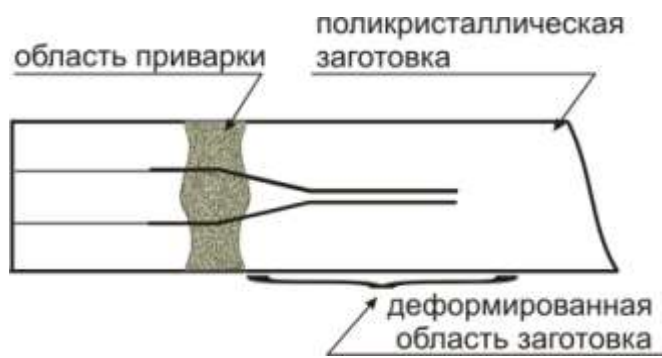


Рис 2.11. Заготовка для выращивания образца с заданной шириной среднего зерна.

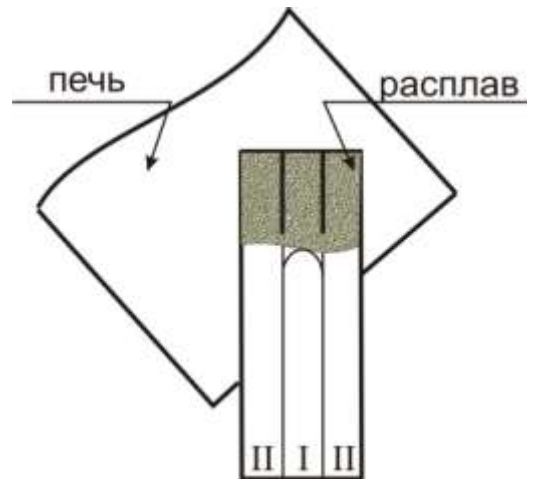


Рис 2.12. Образование замкнутой полупетли методом плавления.

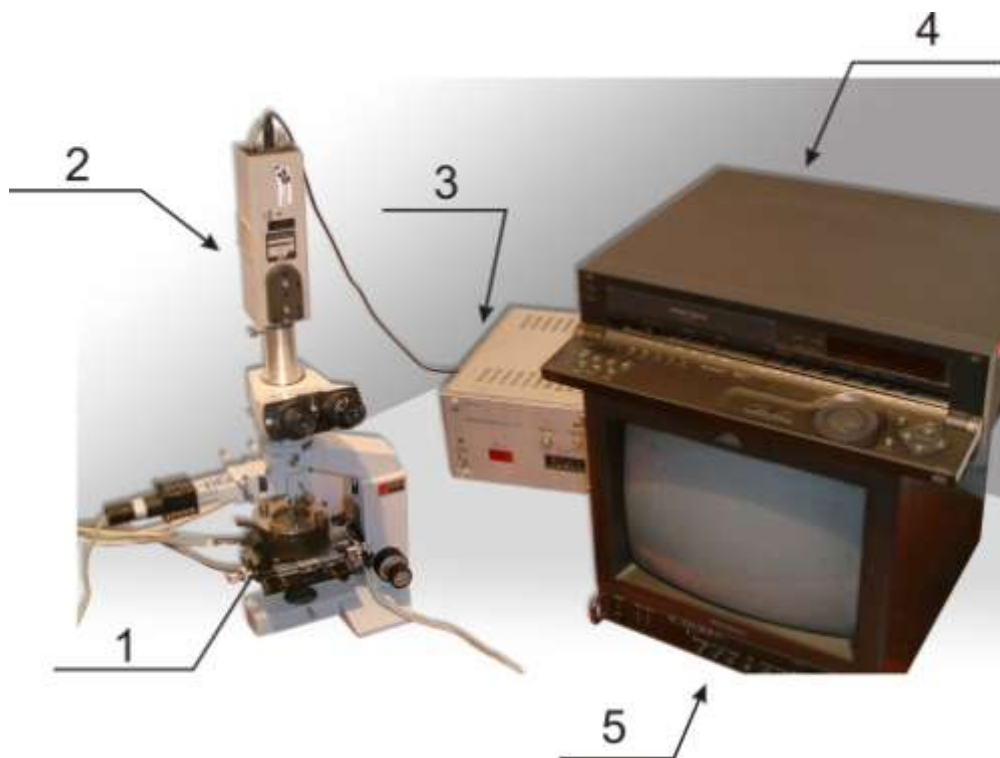


Рис. 2.13. Установка состоит из: 1 – высокотемпературной приставки, 2 – видеокамеры, 3 – ВРТ-3, 4 – видеоманитфона и 5 – монитора.

В наших экспериментах использовался аргон ОСЧ. Исследуемый образец помещался на специально сконструированный плоский нагреватель, на внешней поверхности которого были приварены четыре термопары: для контроля (хромель-алюмель) и для регулирования (платина-платинородий) температуры поверхности нагревателя. Нагрев осуществлялся током, поступающим с регулятора ВРТ-3 через разделительный трансформатор. Точность поддержания температуры  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , контроль температуры производился по показаниям цифрового вольтметра Щ-1413.

#### **2.3.4. Примесный состав образцов цинка**

Исследование проведено на цинке ЦВЧ ГОСТ 36-41-65, состав которого по виду и содержанию примесей приведен в Таблице 2.1. Образцы для исследования вырезались электроэрозионным способом из строго определенной области выращенных бикристаллов для того, чтобы номенклатура и содержание примесей в образцах были одинаковыми.

Эксперименты по смачиванию проводились на сплавах цинка с различным содержанием второго компонента (индия, олова и алюминия), которые также имеют высокую чистоту (99,995 вес.%).

#### **2.4. Метод определения кристаллографических параметров образцов цинка**

Для контроля ориентации выращенных кристаллов помимо обычного рентгеновского метода использовали способность цинка легко скалываться по базисным плоскостям при низких температурах под действием небольших скалывающих напряжений. Предварительно образец травился в соляной кислоте, что позволило визуально наблюдать ГЗ. Далее образец подготавливали для наблюдения в поляризованном свете (см. таблицу 2.2). И только после подготовки образец охлаждали в кювете с жидким азотом, затем лезвием от него

скальвали тонкие пластинки до пересечения базисной плоскости с границей. На зеркально гладкой поверхности скола (базисная плоскость (0001)) видны тонкие линии (рис. 2.14). Таких нарушений плоскости скола больше, если скальвающие усилие не направлено строго вдоль базисной плоскости. Если плоскость образца является плоскостью  $(10\bar{1}0)$ , то эти линии должны быть наклонены под углом  $60^\circ$  к ней. Если плоскость образца является плоскостью  $(11\bar{2}0)$ , то эти линии должны быть либо перпендикулярны к поверхности, либо наклонены под углом  $30^\circ$  к ней (рис. 2.15).

Угол разориентации между зернами задавался углом между базисными плоскостями в обоих зернах, а положение границы в пространстве – углом между границей и плоскостью базиса. Углы определялись с помощью окулярмикрометра оптического микроскопа с точностью  $0,5^\circ$ . Этот метод позволяет на всех этапах приготовления образцов быстро определить их кристаллографические параметры и дает большую точность, чем традиционные методы рентгеноструктурного анализа.

## 2.5. Погрешность измерений

### 2.5.1. Погрешность измерения характеристик миграции границ зерен

#### 1. Измерение температуры.

Точность поддержания температуры в наших экспериментах составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Точность измерения температур при миграции границ зерен в цинке составила  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Интервал измерений  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Отсюда максимальная относительная ошибка определения температуры  $\frac{\Delta T}{T} \leq \frac{0,05}{100} \cdot 100 \approx 0,05\%$ .

#### 2. Измерение скорости миграции границы.

Погрешность в измерении скорости складывается из ошибки в измерении смещения границы  $\Delta l$  и ошибки в измерении времени ее движения  $\Delta t$ .

Таблица 2.1

Примеси	Zn 99,995
Pb	$1 \times 10^{-5}$
Fe	$1 \times 10^{-5}$
Cu	$< 1 \times 10^{-5}$
Cd	$< 2 \times 10^{-3}$
Sn	$1 \times 10^{-5}$
Sb	$1 \times 10^{-5}$
Al	$1 \times 10^{-5}$
Ni	$1 \times 10^{-5}$
Bi	$1 \times 10^{-5}$

Таблица 2.2

Состав реактива	Режим химической обработки
80 г $\text{CrO}_3$ + 10 г $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + 250 мл $\text{H}_2\text{O}$	2-3 мин
Промывка дистиллированной водой	
100 мл $\text{H}_2\text{O}_2$ + 100 мл $\text{CH}_3\text{OH}$ + 100 мл $\text{HNO}_3$	3-5 сек
Промывка дистиллированной водой	
Быстрая сушка в потоке горячего воздуха	



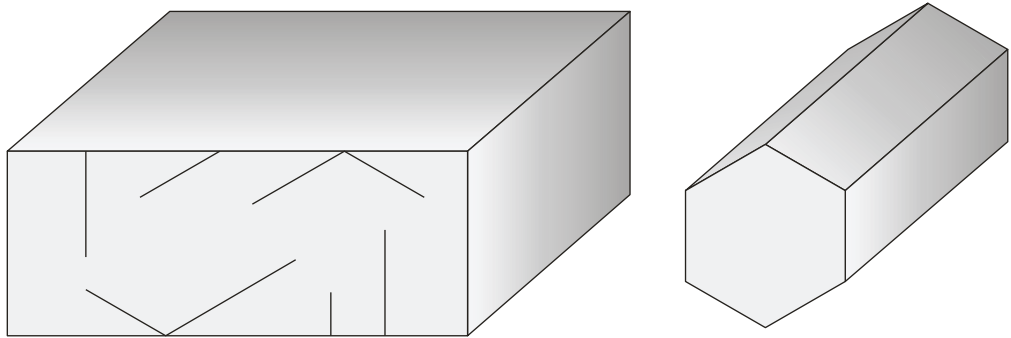


Рис. 2.14. Следы разрушения на базисной плоскости.

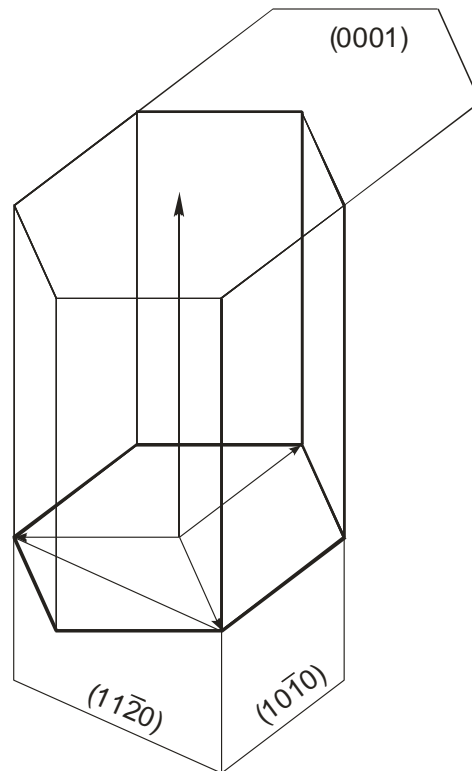


Рис. 2.15. Наиболее плотноупакованные плоскости в ГПУ решетке.

Ошибка измерения времени  $\frac{\Delta t}{t} \leq \frac{0,1}{100} \approx 0,1\%$ , при типичной продолжительности отжига 60-120 с.

Относительная ошибка в определении смещения границы для методики с постоянной движущей силой  $\frac{\Delta l}{l} = 1\%$ .

Т.о., относительная погрешность измерения скорости миграции не превышает  $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta t}{t} \cong 1\%$ .

### 3. Измерение энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Величина энергии активации миграции границы определялась по наклону прямых участков зависимостей  $\lg V(T^{-1})$ . Ошибка в определении  $E$  определялась как среднеквадратичная ошибка по методу наименьших квадратов [72] с помощью ПК.

$$\left(\frac{\Delta E}{R}\right)^2 = \frac{\sum (\Delta y_i)^{-2} \left(y_i + \frac{E}{R} x_i - \bar{y} - \frac{E}{R} \bar{x}\right)^2}{(n-2) \sum (\Delta y_i)^{-2} (x_i - \bar{x})^2},$$

где  $y_i$  и  $x_i$  – функция и аргумент исследуемой зависимости,  $\Delta y_i$  – среднеквадратичная ошибка измерений  $i$ -го значения функции,  $E$  – величина энергии активации, полученная методом наименьших квадратов,  $n$  – число  $i$ -ых 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 предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности  $M_o$  определялась как среднеквадратичная ошибка величины отрезка, отсекаемого на оси координат прямым участком зависимости  $\lg M(T^{-1})$ . Величина этого отрезка определялась по методу наименьших квадратов [72].

Ошибку в измерении энергии активации и предэкспоненциального множителя можно оценить априорно следующим образом:

$$\frac{\Delta E}{E} \cong \frac{\frac{\Delta V}{V_1} + \frac{\Delta V}{V_2}}{\lg \frac{V_1}{V_2}} + \frac{2\Delta T}{T_2 - T_1} + \frac{\Delta T}{T_1} + \frac{\Delta T}{T_2}, \quad \frac{\Delta M_0}{M_0} \cong \frac{T_1 \frac{\Delta V}{V_1} + T_2 \frac{\Delta V}{V_2}}{T_1 - T_2}.$$

С учетом полученных выше значений погрешностей в определении скорости и температуры, получаем  $\frac{\Delta E}{E} \cong 5\%$ ,  $\frac{\Delta M_0}{M_0} \cong 75\%$ .

### 2.5.2. Погрешность измерения параметров в экспериментах по смачиванию границ зерен

#### 1. Измерение температуры.

Точность поддержания температуры в наших экспериментах составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Точность измерения температур в экспериментах по смачиванию ГЗ составила  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Интервал измерений от  $40$  до  $200^\circ\text{C}$ . Отсюда максимальная относительная ошибка для температуры  $\frac{\Delta T}{T} \leq \frac{0,1}{40} \cdot 100 \approx 0,25\%$ .

#### 2. Ошибка в определении доли смоченных расплавом/раствором границ зерен.

Для большого числа измерений ошибка в определении количества смоченных расплавом/раствором ГЗ оценивалось как  $\frac{\Delta N_{ГЗ}}{N_{ГЗ}} \approx \frac{1}{\sqrt{N_{ГЗ}}}$ , где  $N$  – количество смоченных расплавом/раствором ГЗ посчитанных на определенной глубине. Расчет производился по микрофотографиям, на одной микрофотографии было, как правило, около  $100$  ГЗ (смоченных и несмоченных). Минимальное количество смоченных ГЗ составило  $4$  штуки. Т.о., максимальная относительная ошибка определения количества смоченных расплавом/раствором ГЗ будет равна  $\frac{\Delta N_{ГЗ}}{N_{ГЗ}} \approx \frac{1}{\sqrt{N_{ГЗ}}} \approx 0,5\%$ .

#### 3. Ошибка в определении контактного угла границ зерен.

Ошибка была равна цене деления измерительного прибора и составляла  $1^\circ$ .

### Глава 3. Переходы огранения – потери огранки на границах зерен

#### 3.1. Исследование перехода огранения – потеря огранки на движущейся границе зерен в цинке

##### 3.1.1. Описание миграции двух конкурирующих фасеток на основе концепции средневзвешенной кривизны

Существующие экспериментальные работы на цинке не дают ответа о влиянии огранения (фасетирования) на подвижность ГЗ, хотя ранее в ряде экспериментальных работ уже были исследованы связи между зернограничным огранением и зернограничным поведением, в частности, – между ростом зерен и миграцией ГЗ [44, 73 – 74]. Поставленная задача – исследовать одиночные ГЗ с известными кристаллогеометрическими характеристиками – позволит более полно и корректно проанализировать влияние огранения на подвижность ГЗ. Дополнив уже известные теоретические модели, мы сможем с большей долей вероятности предсказывать поведение ограненной ГЗ.

В данном разделе представлены экспериментальные данные, посвященные первым исследованиям миграции ограненных индивидуальных ГЗ в цинке.

В ходе эксперимента фиксировали смещение вершины двойниковой пластины, имеющей одинаковую ширину по всей длине. Двойниковое зерно было полученной с помощью небольшой деформации специально выращенного монокристалла цинка. Оси  $[11\bar{2}0]$  в обоих зернах были перпендикулярны к поверхности образца. В ходе отжига было замечено, что при повышении температуры на вершине двойниковой ГЗ произошел переход – одна фасетка (см. рис. 3.1 а) сменилась другой (рис. 3.1 в). Ниже 622 и выше 682 K, на вершине двойника существует только одна фасетка. При температуре 692 K, вблизи температуры плавления цинка, произошел переход потери огранки, т.е. вершина стала скругленной – гладкой (рис. 3.1 г). В температурном интервале, между 622 и 677 K, когда граница мигрирует с двумя фасетками (рис. 3.1 б),

было отмечено аномально высокое значение энергии активации. Схемы на Рис. 3.2 показывают решетку вынужденных совпадающих узлов (РВСУ) и кристаллографию наблюдаемых фасеток. На Рис. 3.3 приведена температурная зависимость угла между СДГЗ и фасетками 1 и 2. Среднее значение угла для фасетки 1 равно  $84^\circ$ , а для фасетки 2 –  $46^\circ$ . Квадратами и кружками отмечены фасетки 1 и 2, соответственно. Рис. 3.4 демонстрирует фазовую диаграмму для ограничения двойниковых границ в цинке. Наблюдаются три зернограничных фазовых перехода: 1 – между 677 и 682 K фасетка 1 постепенно сокращается, за счет роста фасетки 2, и исчезает; 2 – между 622 и 677 K появляется и увеличивает свою длину фасетка 2; 3 – между 682 и 692 K начинается переход потери огранки.

Для понимания влияния ограничения на скорость миграции ГЗ необходимо выйти за пределы классических моделей миграции изотропных ГЗ [75]. Форму фасетированной ГЗ, мигрирующей под действием капиллярных сил можно рассматривать в рамках понятия средней взвешенной кривизны [76]. Для изотропной ГЗ скорость ее нормального движения  $v$  дается уравнением [77]:

$$v = M \frac{\gamma_b}{R_c}, \quad (3.1)$$

где  $M$ ,  $\gamma_b$  и  $R_c$  – подвижность ГЗ, энергия ГЗ и радиус кривизны, соответственно. Для плоской фасетки, залегающей в локальном минимуме диаграммы Вульфа - Херринга, скорость нормального движения определяется средним взвешенным значением кривизны,  $WMC$ :

$$v = M \cdot WMC. \quad (3.2)$$

*Средневзвешенное значение кривизны определяется как отрицательное значение изменения общей межзеренной энергии системы после бесконечно малого перемещения данной фасетки, при условии, что все участки границы неподвижны, деленное на объем, заматаемый фасеткой [76].* Подвижность фасетки  $M$  зависит от атомного механизма движения фасетки. Для сокращающегося двойника (см. рис. 3.5) средневзвешенное значение кривизны для фасеток 1 и 2 можно легко рассчитать:

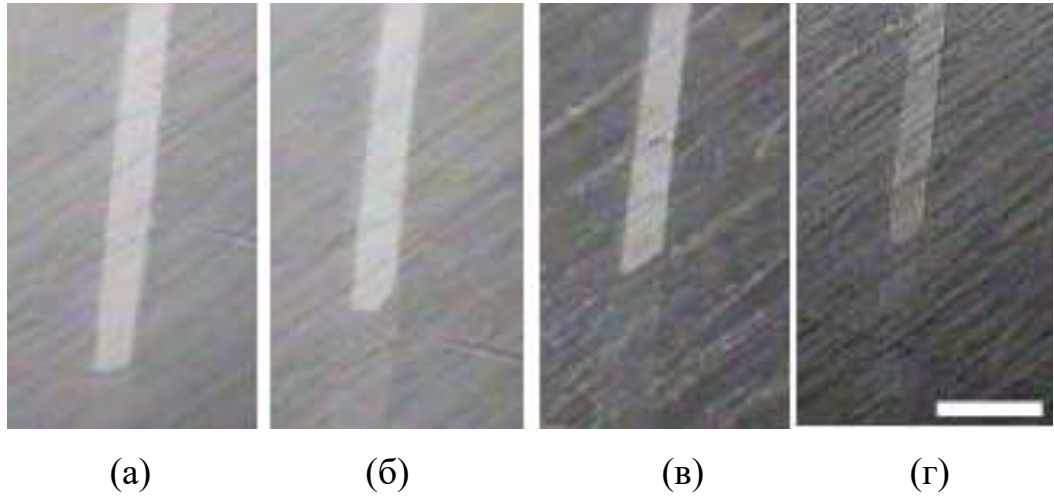


Рис. 3.1. Форма двойниковых пластин в  $[11\bar{2}0]$  плоском монокристалле цинка при различных температурах. (а) 632 К; (б) 652 К; (в) 682 К; (г) 692 К. Длина масштабной линейки 100 мкм.

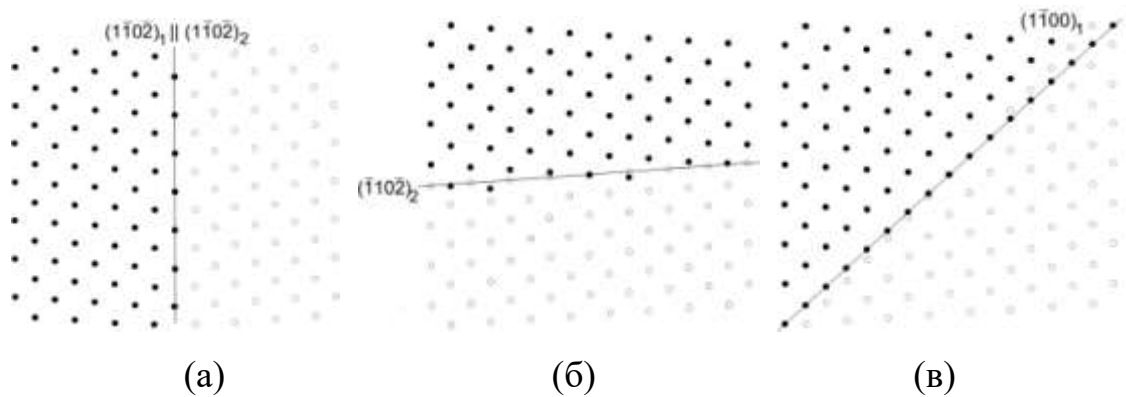


Рис. 3.2. Кристаллографические характеристики наблюдаемых фасеток. (а) СДГЗ  $(1\bar{1}0\bar{2})_1 \parallel (1\bar{1}0\bar{2})_2$ . (б) Фасетка 1 параллельная плоскости  $(1\bar{1}0\bar{2})_2$  и имеет  $84^\circ$  с СДГЗ. (в) Фасетка 2 параллельная плоскости  $(1\bar{1}00)_1$  и имеет  $46^\circ$  с СДГЗ.

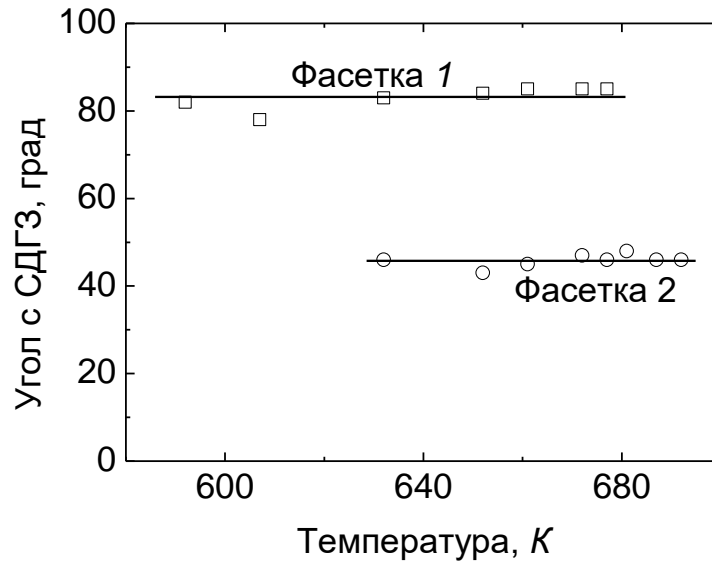


Рис. 3.3. Угол между СДГЗ и фасетками, формирующимися на конце двойниковых пластин в плоских монокристаллах цинка  $[11\bar{2}0]$  при различных температурах. Квадраты – фасетка 1 параллельная плоскости  $(\bar{1}10\bar{2})_2$  и имеет  $84^\circ$  с СДГЗ, кружки – фасетка 2 параллельная плоскости  $(\bar{1}100)_1$  и имеет  $46^\circ$  с СДГЗ.

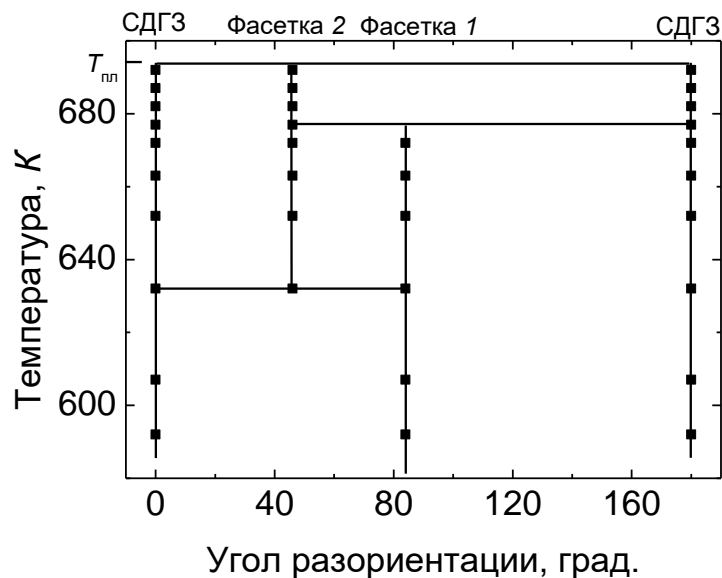


Рис. 3.4. Фазовая диаграмма различных фасеток на двойниках в цинке.

$$WMC_1 = \frac{\gamma_0 + G}{a_1}, \quad WMC_2 = \frac{\gamma_0 - G}{a_2}, \quad (3.3)$$

$$\text{где } G = \frac{\gamma_2 \sin \alpha - \gamma_1 \sin \beta}{\sin(\alpha - \beta)}, \quad (3.4)$$

а  $\gamma_0$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – энергии поверхностей раздела СДГЗ, фасеток 1 и 2, соответственно. Учитывая уравнение (3.2) и принимая к сведению, что нормальные скорости фасеток являются проекциями общей скорости сокращающегося двойника  $V$  на нормали к фасеткам [75], мы приходим к следующим уравнениям, которые дают нам полное описание геометрии и кинетики системы:

$$V = \frac{M_1}{\sin \alpha} \frac{\gamma_0 + G}{a_1}, \quad (3.5a)$$

$$V = \frac{M_2}{\sin \beta} \frac{\gamma_0 - G}{a_2}, \quad (3.5b)$$

$$a = a_1 + a_2. \quad (3.5в)$$

Уравнение (3.5в) является тривиальным геометрическим соотношением (см. рис. 3.5). Решение уравнений (3.5) может быть легко найдено:

$$\frac{a_1}{a} = \frac{1}{1 + \frac{(\gamma_0 - G)M_2 \sin \alpha}{(\gamma_0 + G)M_1 \sin \beta}}, \quad (3.6a)$$

$$aV = \frac{(\gamma_0 + G)}{\sin \alpha} M_1 + \frac{(\gamma_0 - G)}{\sin \beta} M_2. \quad (3.6б)$$

Интересная особенность уравнения (3.6a) заключается в том, что форма сокращающегося двойника определяется как термодинамическими ( $\gamma_0$ ,  $G$ ), так и кинетическими ( $M_1$ ,  $M_2$ ) параметрами. Известно, что геометрия ограниченной плоской ГЗ с фиксированной плоскостью залегания определяется исключительно топологией  $\gamma$  – линии, т.е. чисто термодинамическими факторами [32]. В то же время, форма растущего или растворяющегося кристалла определяется построением Вульфа на  $v(\hat{n})$  графике (полярный график скорости роста), т.е. только кинетическими факторами. Сокращающийся двойник представляет собой промежуточный случай, т.е.



сокращение двойника похоже на растворение кристалла, в котором кинетика играет доминирующую роль, движущей силой для этого сокращения выступает капиллярная сила, которая вводит зависимость формы от поверхностной энергии.

Уравнение (3.6б) показывает, что эффективная подвижность вершины двойниковой пластины в ходе совместного движения фасеток 1 и 2, является средневзвешенной комбинацией их подвижностей. Это означает, что скорость сокращения двойниковой прослойки определяется подвижностью более быстрой из двух фасеток. Существует явное противоречие с общепринятым представлением, что наиболее медленный элемент микроструктуры ответственен за итоговую динамику [78]. Однако, более внимательный анализ уравнений (3.5а, б) обнаруживает, что медленная фасетка 1 сохраняет скорость наряду с высокой подвижностью фасетки 2, сокращая свою длину  $a_1$ . Сокращение длины фасетки приводит также к большей движущей силе миграции, которая увеличиваясь, компенсирует сокращение фасетки.

Анализ уравнений (3.3) и (3.6а) показывает, что в зависимости от значений  $G$  и  $\gamma_0$  возможны следующие варианты при миграции вершины двойниковой пластины:

$$G > \gamma_0: \quad \text{Только фасетка 1 устойчива.} \quad (3.7a)$$

$$-\gamma_0 < G < \gamma_0 \quad \text{Обе фасетки 1 и 2 устойчивы.} \quad (3.7б)$$

$$G < -\gamma_0: \quad \text{Только фасетка 2 устойчива.} \quad (3.7в)$$

Анализ средневзвешенных значений кривизны для случаев, когда фасетки 1 или 2 по-отдельности устойчивы, производится аналогично представленному выше анализу согласованного движения и приводит к следующим соотношениям для скоростей миграции вершины двойниковой пластины:

$$aV = \frac{2\gamma_0}{\sin \alpha} M_1: \text{Только фасетка 1 устойчива.} \quad (3.8в)$$

$$aV = \frac{2\gamma_0}{\sin \alpha} M_1 + (\gamma_0 - G) \left\{ \frac{M_2}{\sin \beta} - \frac{M_1}{\sin \alpha} \right\}: \text{Обе фасетки 1 и 2 устойчивы.} \quad (3.8б)$$

$$aV = \frac{2\gamma_0}{\sin \beta} M_2: \text{Только фасетка 2 устойчива.} \quad (3.8в)$$

Уравнение (3.8б) представляет собой уравнение (3.6б) переписанное в форме, которая наиболее удобна для дальнейшего анализа.

Упорядоченная структура СДГЗ (см. рис. 3.2 а) подразумевает, что прирост свободной энергии Гиббса мал, и следовательно температурная зависимость  $\gamma_{\square}$  очень слабая. Поэтому, изменение в относительных значениях  $G$  и  $\gamma_0$  в узком температурном интервале около 100 К может быть приписано фасеткам 1 и 2, которые имеют менее упорядоченную атомную структуру, чем атомная структура СДГЗ (см. рис. 3.2 б, в). Если пренебречь зависимостью прироста свободной энергии Гиббса от температуры, то зависимость  $G(T)$  может быть представлена в форме:

$$G = \gamma_0 [1 - A(T - T_c)]. \quad (3.9)$$

где  $T_c$  – температура перехода,  $A$  – коэффициент. Принимая  $T_c = 607$  К и  $A \approx 0,0274$  приходим к выполнению уравнений (3.7а-в) в соответствующих температурных интервалах  $T < 607$  К,  $607$  К  $< T_c < 680$  К, и  $T > 680$  К. Следовательно, термодинамический критерий (3.9) корректно описывает морфологию вершины двойниковой пластины во всем исследованном температурном интервале (рис. 3.6 а). Для количественного описания экспериментальных данных с помощью предложенной теории, мы поставим в соответствие закону Аррениуса данные по подвижности Рис. 3.6 б для трех самых низких исследуемых температур (при которых фасетка 2 или не появляется в морфологии или очень короткая):  $aV_1 = 1,41 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с} \times \exp(-46,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}/RT)$ , где  $R$  – газовая постоянная. Полученная энтальпия активации 46,5 кДж/моль, для миграции фасетки 1 очень близка к энтальпии активации диффузии цинка вдоль случайных ГЗ 54,4 кДж/моль [79]. Поэтому, разумно предположить, что миграция фасетки 1 контролируется зернограничной диффузией. Если фасетка 2 мигрирует при помощи того же самого механизма диффузии, тогда данные Рис. 3.6 б для двух более высоких исследуемых температур (при которых фасетка 1 не должна появляться в морфологии) могут соответствовать закону Аррениуса с тем же самым значением энтальпии активации:

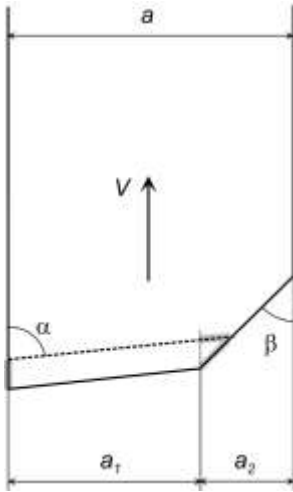


Рис. 3.5. Схема, демонстрирующая геометрию мигрирующей двойниковой пластины. Пунктирной линией показано новое положение фасетки  $I$  после бесконечно малого смещения, которое используется в вычислении ее средневзвешенной кривизны. Серыми линиями отмечены вновь созданные или аннигилируемые части поверхностей раздела, которые учитываются в вычислении средневзвешенной кривизны.

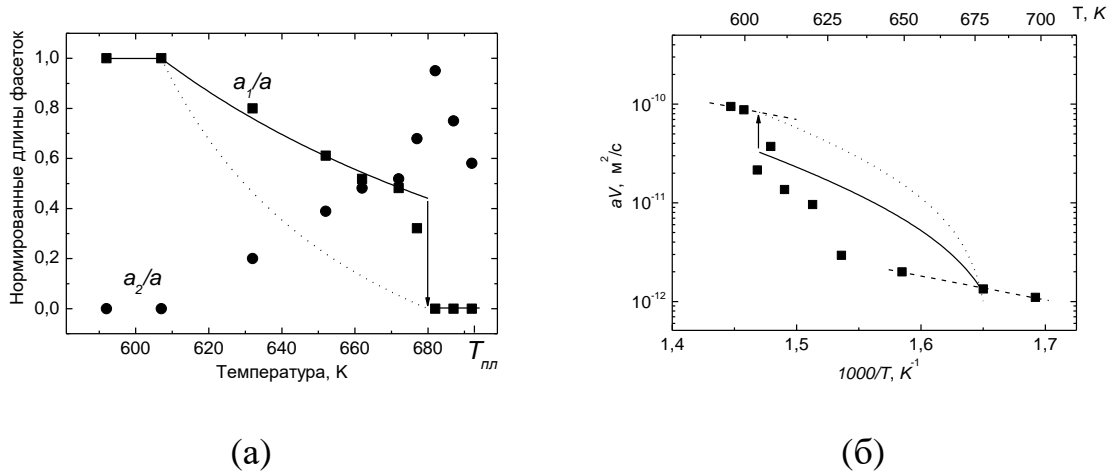


Рис. 3.6. (а) Температурные зависимости нормированных длин фасеток (фасетка  $1$   $a_1/a$  и фасетка  $2$   $a_2/a$ ) двойниковой пластины в плоском монокристалле  $Zn\ 11\bar{2}0$ . Пунктирная линия построена используя уравнения (3.6а) и (3.9) с  $T_C = 607\ K$  и  $A \approx 0,0274$ . Сплошной линией отмечено сокращение длины фасетки  $1$  и резкое ее падение до нуля при  $680\ K$  (кинетический фазовый переход). (б) Температурная зависимость скорости миграции двойниковой пластины в плоском монокристалле  $Zn\ 11\bar{2}0$ . Пунктирными линиями показаны аррениусовские зависимости для области низких и высоких температур и характеризующие подвижности индивидуальных фасеток. Сплошная линия и линия с точками были построены используя уравнения (3.6а) и (3.9), они имеют тот же смысл, что и на Рис. 3.6 а.

$aV_2 = 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с} \times \exp(-46,5 \text{ кДж моль}^{-1}/RT)$ . Соответствующие значения подвижностей могут быть получены из уравнений (3.8 а, в):

$$\gamma_0 M_1 \approx 7 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с} \times \exp(-46,5 \text{ кДж/моль}), \quad (3.10а)$$

$$\gamma_0 M_2 \approx 1,1 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с} \times \exp(-46,5 \text{ кДж/моль}). \quad (3.10б)$$

Согласованное движение двух фасеток может быть вычислено с помощью уравнения (3.6) используя известные подвижности фасеток [уравнения (3.10)] и термодинамический множитель  $G$  [уравнение (3.9)], зависимости  $a_1(T)$  и  $aV(T)$  для температурного интервала  $607 \text{ К} < T_C < 680 \text{ К}$ . Результат вычислений представлен на Рис. 3.6 а и б пунктирными линиями. Теория предсказывает постепенное гиперболическое изменение длины фасетки  $l$ ,  $a_1$ , от максимального значения  $a_1 = a$  при  $T_C = 607 \text{ К}$  до нуля при  $680 \text{ К}$ .

Несоответствие между предсказанными и экспериментально измеренными зависимостями настораживают. Для скорости движения вершины двойника,  $aV$ , теория предсказывает постепенный переход между двумя зависимостями Аррениуса, характеризующими процессы миграции фасеток 1 и 2 (Рис. 3.6 б). Изменение скорости миграции с температурой максимально при  $T_C$ . И в этом случае согласие между теорией и экспериментом довольно слабое. Существует несколько возможных причин для данного расхождения:

1. Энтальпия активации в уравнении Аррениуса для  $M_2$  и для  $M_1$  различая;
2. Подвижность фасеток зависит от их длины;
3. Потеря огранки выше  $680 \text{ К}$  оказывает большое влияние на скорость миграции.

Единственный важный критерий для выбора морфологии двойника – это требование, чтобы морфология обеспечивала максимальную скорость снижения свободной энергии при миграции. Однако точных доказательств этому пока нет. В случае двойниковой пластины скорость уменьшения свободной энергии при миграции прямо пропорциональна скорости миграции вершины двойника. Если условие:

$$\frac{M_2}{\sin \beta} > \frac{M_1}{\sin \alpha} \quad (3.11)$$

и условие (3.7б) выполнены, то скорость миграции вершины двойника из одной фасетки 2 [уравнение (3.8в)] всегда выше скорости миграции вершины из двух фасеток [уравнение (3.8б)]. Это означает, что при  $T_C$  как термодинамический так и кинетический [уравнение (3.9)] переходы в морфологии вершины двойника должны проходить одновременно, фасетка 2 полностью заменяет фасетку 1. Однако кинетический переход требует некоторого перегрева по аналогии с традиционными фазовыми превращениями. Мы можем утверждать, что появление фасетки 2 при  $T_C$  имеет термодинамическую природу [и, следовательно,  $G$  описывается уравнением (3.9)], а исчезновение фасетки 1 при 680 K имеет кинетическую природу и (3.7в) не выполняется при этой температуре. Соответствующие зависимости  $a_1(T)$  и  $aV(T)$ , рассчитанные для  $A = 0,01$ , показаны на Рис. 3.6 а и б сплошными линиями. При 680 K имеет место кинетический фазовый переход и фасетка 1 резко исчезает. Зависимость  $a_1(T)$  великолепно согласуется с экспериментальными данными. Для зависимости  $aV(T)$  согласие между теорией и экспериментом разумное, и лучше чем для теории, основанной на предположении, что переход при 680 K имеет термодинамическую природу.

В заключение имеет смысл подчеркнуть, что энтальпия активации, определенная из Аррениусовской зависимости в температурном интервале  $607 K < T_C < 680 K$  неразумно высокая. Наша теория ясно показывает, что это является следствием того, что в этом температурном интервале реальная подвижность есть средневзвешенное значение подвижностей двух фасеток. Результирующая температурная зависимость очень сильная, несмотря на то, что энтальпия активации миграции каждой из двух фасеток вполне нормальная. Возможно, что высокие значения энтальпии активации миграции, о которых часто сообщается в литературе, на самом деле объясняются ограничением этих границ на микроуровне [78, 28].

### 3.1.2. Влияние кинетического фактора на ограничение при миграции

Рассмотрим стационарное движение зернограничной полупетли с фасеткой. Видно, что схематический чертеж на Рис. 3.7 близок к экспериментально наблюдаемой картине Рис. 2.2. Система уравнений и граничные условия, которые определяют стационарную форму и скорость движения  $V$  границы, были даны в [75]. В нашем конкретном случае мы приходим к Рис. 3.7, где нормальная скорость  $v$  определяется из уравнения:

$$v = m_b \gamma_b k, \quad (3.12)$$

где  $m_b$  – подвижность искривленной ГЗ,  $\gamma_b$  – зернограничная энергия искривленного участка,  $k$  – кривизна.

$$k = \frac{y''(x)}{(1 + y'^2)^{3/2}}. \quad (3.13)$$

Следовательно:

$$v = m_b \gamma_b \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}}. \quad (3.14)$$

$V$  – скорость движения полупетли как целого:

$$v = V \cos \alpha. \quad (3.15)$$

Для того, чтобы определить  $\cos \alpha$ , рассмотрим точку касания касательной

$$y' = \tan \beta, \quad \beta = \frac{\pi}{2} - \alpha,$$

$$y' = \tan \beta = \operatorname{ctg} \alpha = \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha}, \quad y' = \frac{\cos \alpha}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha}}, \quad y'^2 = \frac{\cos^2 \alpha}{1 - \cos^2 \alpha}, \quad \cos \alpha = \frac{y'}{\sqrt{1 + y'^2}},$$

$$v = -m_b \gamma_b \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}}.$$

Отсюда следует:

$$y'' = -\frac{V}{m_b \gamma_b} y' (1 + y'^2). \quad (3.16)$$

Граничные условия для движения границы с фасеткой:

1.  $y'(l \cos \theta) = \tan \varphi,$
  2.  $y(\infty) = \frac{a}{2},$
  3.  $y(l \cos \theta) = l \sin \theta.$
- $$(3.17)$$

Форма движущейся искривленной части полупетли без фасетки описывается:

1.  $y'(0) = 0$ ,
2.  $y(\infty) = \frac{a}{2}$ ,
3.  $y(0) = \infty$ .

$$y(x) = \frac{a}{2} \arccos \left[ \exp \left( -\frac{2\theta}{a} x + \ln(\sin \theta) \right) \right] - \frac{a}{2\theta} \left( \frac{\pi}{2} - \theta \right),$$

$$V = 2 \frac{\theta m_b \gamma_b}{a}.$$

Пока фасетка остается плоской с отклонением  $\theta$ , форма искривленной части движущейся полупетли с фасеткой дается уравнением:

$$y(x) = \frac{a}{2} - \frac{m_b \gamma_b}{V} \frac{\pi}{2} + \frac{m_b \gamma_b}{V} \arccos \left[ \sin(\theta - \varphi) \exp \left( \frac{V}{m_b \gamma_b} (l \cos \theta - x) \right) \right]. \quad (3.19)$$

Решим дифференциальное уравнение (3.16), для определения  $V$ , с использованием третьего граничного условия (3.17):

$$V = \frac{\gamma_b m_b (\theta - \varphi)}{\frac{a}{2} - l \sin \theta}. \quad (3.20)$$

Для стационарного движения ограниченный и искривленный участки полупетли должны двигаться с одинаковой скоростью, скорость миграции зернограничной полупетли с фасеткой так же контролируется движением фасетки. Формально скорость фасетки может быть выражена как:

$$V = m_f \gamma_f k \quad (3.21)$$

Значение  $\gamma_f$  определяется из равновесия между искривленной границей и фасеткой:

$$\gamma_f = \gamma_b \cos \varphi \quad (3.22)$$

Эквивалент искривлению фасетки  $k$  может быть найден из метода средневзвешанной кривизны. Как можно видеть из Рис. 3.7 бесконечно малое перемещение фасетки изменяет межфазную энергию системы на  $\gamma_b \sin \varphi \sin \theta \cdot \delta \cdot dn$ , где  $dn$  – нормаль к перемещающейся фасетки,  $\delta$  – толщина

образца, полный объем заметаемый фасеткой равен  $l \cdot \delta \cdot dn$ . Тогда скорость фасетки может быть представлена:

$$V = \frac{m_f \gamma_b \sin \varphi \sin \theta}{l}. \quad (3.23)$$

Комбинация уравнений (3.20) и (3.23) дает длину движущейся фасетки:

$$l = \frac{\frac{a}{2}}{\sin \theta + \frac{m_b(\theta - \varphi)}{m_f \sin \varphi \sin \theta}}. \quad (3.24)$$

Видно, что соотношение (3.24) описывает допустимые предельные случаи. Если подвижность ГЗ  $m_b$  велика, или подвижность фасетки  $m_f$  мала, то длина фасетки ожидается равной нулю. Для фасетки с большой подвижностью длина равна максимальному значению:  $l = \frac{a}{2 \sin \theta}$ . Соотношение (3.24) является инструментом, который дает нам возможность использовать экспериментально измеренные значения длины фасетки, чтобы определить подвижность фасетки и температурную зависимость этой подвижности.

На Рис. 3.8 представлена температурная зависимость длины фасетки для границы наклона  $[10\bar{1}0]$  с углом разориентации  $\theta = 30^\circ$ . На Рис. 3.9 представлена нормализованная длина фасетки ( $m_f/m_b$ ), полученная из экспериментальных данных (рис. 3.8) и уравнения (3.24). Можно видеть, что сокращение длины фасетки с температурой вызывается главным образом уменьшением коэффициента  $m_f/m_b$ . С другой стороны, можно оценить абсолютное значение подвижности фасетки, если измерить зернограничную подвижность в независимом эксперименте.

Мы можем решить эту задачу с помощью данных работы [79], где исследовалась миграция индивидуальных ГЗ в цинке. Результат представлен на Рис. 3.10. Значение энергии активации миграции фасетки в нашем эксперименте чрезвычайно мало ( $\sim 0,1$  эВ), что близко к экспериментально измеренному значению ( $\sim 0,15$  эВ, Рис. 3.9).



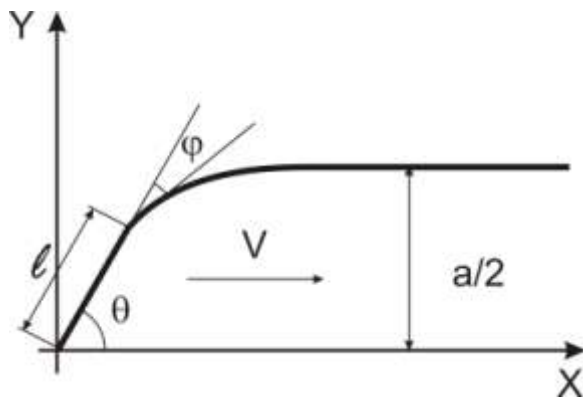


Рис. 3.7. Схема для расчета скорости стационарного движения искривленной границы с фасеткой.

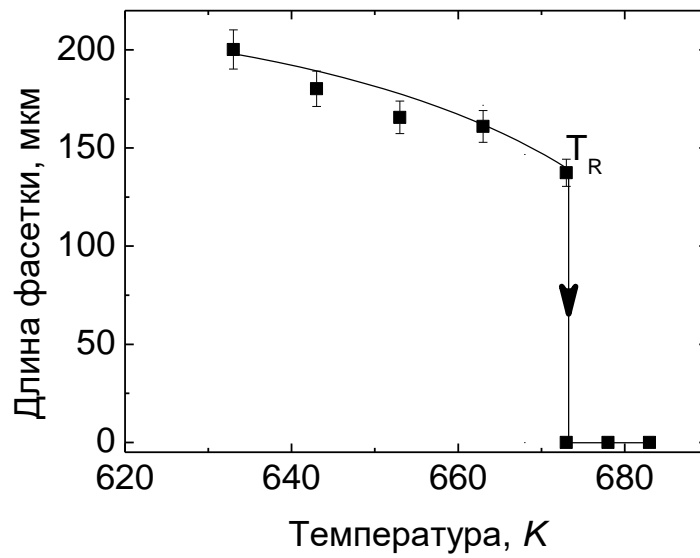


Рис. 3.8. Температурная зависимость длины фасетки для границы наклона  $[10\bar{1}0]$  с углом разориентации  $\theta = 30^\circ$ .

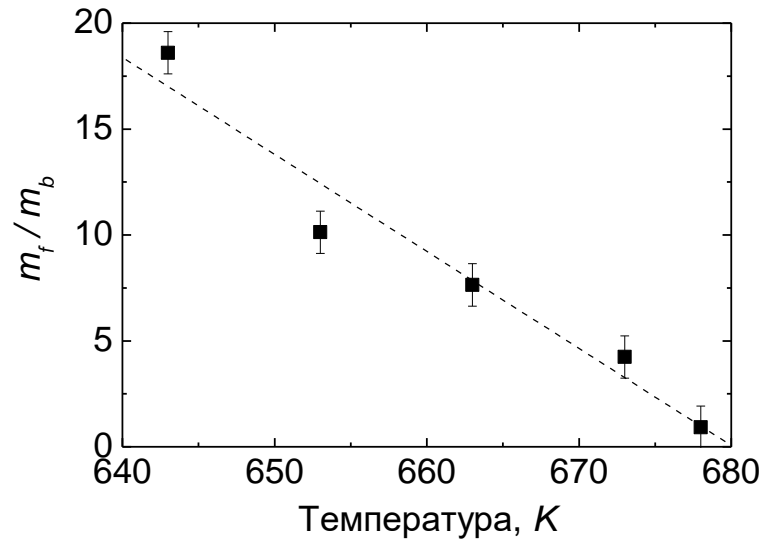


Рис. 3.9. Температурная зависимость коэффициента  $m_f/m_b$ .

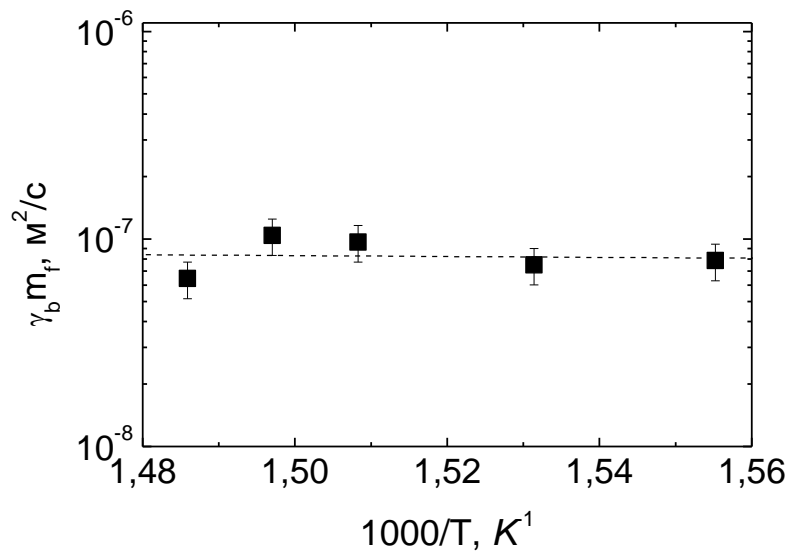


Рис. 3.10. Температурная зависимость подвижности фasetки.

Следует подчеркнуть, что значение  $l$ , определяемое отношением (3.24), является длиной фасетки, которая аппроксимируется стационарным движением полупетли. Наши экспериментальные измерения, в частности, временная зависимость длины фасетки при  $673\text{ K}$ , позволяет нам вычислять смещение зернограничной полупетли как функцию длины фасетки от времени. Фактически, скорость зернограничной полупетли с фасеткой можно определяется с помощью уравнений (3.20) и (3.23). В наших расчетах мы использовали уравнение (3.23). Для того, чтобы применить уравнение (3.23) к нашей проблеме необходимо знать подвижность фасетки  $m_f$ . Эта величина может быть найдена из зависимости данной на Рис. 3.9 и экспериментальных данных сокращения подвижность  $\gamma_b m_f$  на ГЗ наклона  $[10\bar{1}0]$ , измеренные в независимом эксперимента [75]:  $\gamma_b m_f = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Затем нашли сокращение подвижности фасетки  $\gamma_b m_f \sin \varphi$  при  $673\text{ K}$  равное  $6,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Используя экспериментально измеренную временную зависимость длины фасетки при  $673\text{ K}$  (рис. 3.16 б) определили скорость ГЗ и, в заключении, смещение зернограничной полупетли при этой температуре. Здесь еще раз следует подчеркнуть, что форма движущейся ГЗ во время стационарного движения и длина фасетки определяются как термодинамическим, так и кинетическим факторами. Между прочим, наиболее ярким примером этой связи является движение зернограничной полупетли [75], форма которой описывается (для чистой границы) с помощью произведения  $m_b \gamma_b$ . Для ГЗ с примесью ситуация усложняется. Однако в этом случае та же форма является функцией зернограничного поверхностного натяжения и подвижности без примеси. Она корректируется примесными атомами в ГЗ.

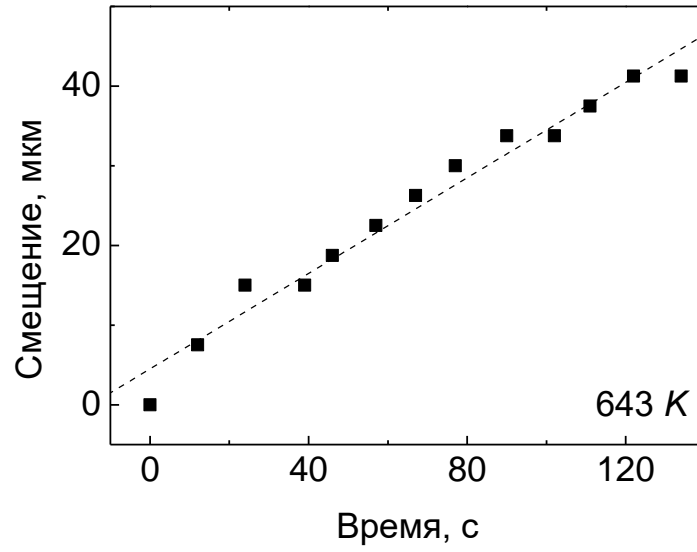
### 3.1.3. Влияние количества фасеток на скорость миграции границы зерен

Исследовалось влияние ограничения на миграцию ГЗ наклона  $[10\bar{1}0]$  и  $[11\bar{2}0]$  в цинке. Граница наклона  $[10\bar{1}0]$ , как правило, мигрировала с одной фасеткой, в то время как на границах наклона  $[11\bar{2}0]$  появлялся ряд фасеток. Предполагается, что это связано с элементарной ячейкой РСУ в плоскости  $[11\bar{2}0]$ , которая представляет собой почти квадрат (рис. 2.15), поэтому в этой системе можно ожидать появления множества разнообразных фасеток (по аналогии с кубической решеткой).

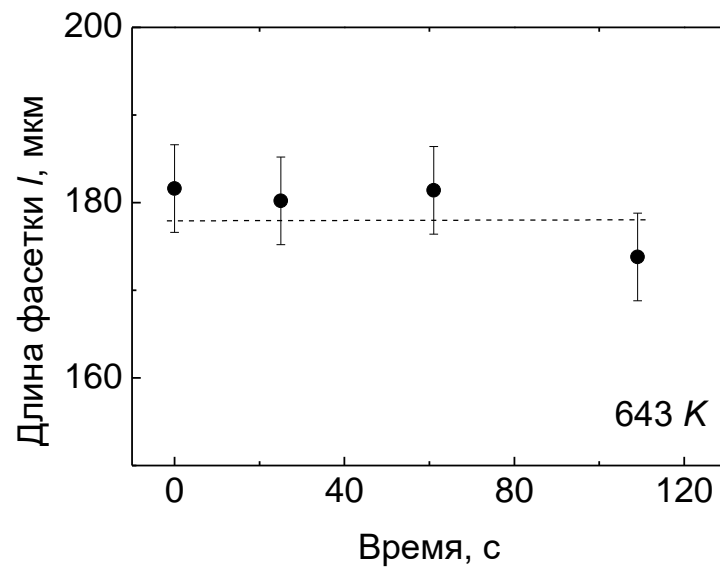
Первые результаты по влиянию ограничения на скорость миграции проводились на тройном стыке  $[10\bar{1}0]$   $43^\circ/37^\circ/6^\circ$ . На Рис. 3.13 а представлена аррениусовская зависимость движения границы с без фасетки (пунктирная линия)  $E \sim 0,3$  эВ и движение с фасеткой (сплошная линия)  $E \sim 4,0$  эВ. Для сравнения приведены одни и те же температурные участки. Видно, что фасетка существенно замедляет движение тройного стыка.

Движение ГЗ с одной фасеткой происходит стационарно, что подтверждается линейными зависимостями смещения от времени при всех температурах и постоянной формой ГЗ при каждой температуре (рис. 3.11), исключение составляют температуры потери огранки  $T_R$  и ограничения  $T_r$ . На Рис. 3.11 б приведена зависимость длины фасетки от времени. Видно, что длина фасетки со временем не изменяется. На Рис. 3.13 б приведена аррениусовская зависимость для данной границы мигрирующей с одной фасеткой  $E \sim 1,0$  эВ.

Когда ГЗ мигрирует более чем с одной фасеткой, то движение такой границы усложняется. На зависимости смещения от времени (рис. 3.12 а) проявляется ступенчатый характер движения ГЗ. Из сравнения графиков (рис. 3.12 а и б) отчетливо прослеживается влияние сокращающейся фасетки на подвижность ГЗ, что проявляется в снижении скорости миграции границы. Такой характер зависимостей смещения от времени проявляется при всех температурах, включая температуру потери огранки  $T_R$ .

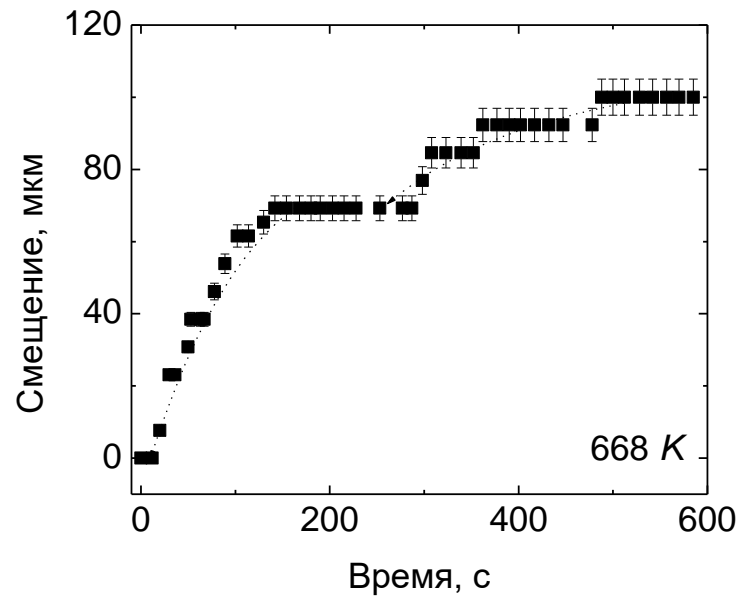


(a)

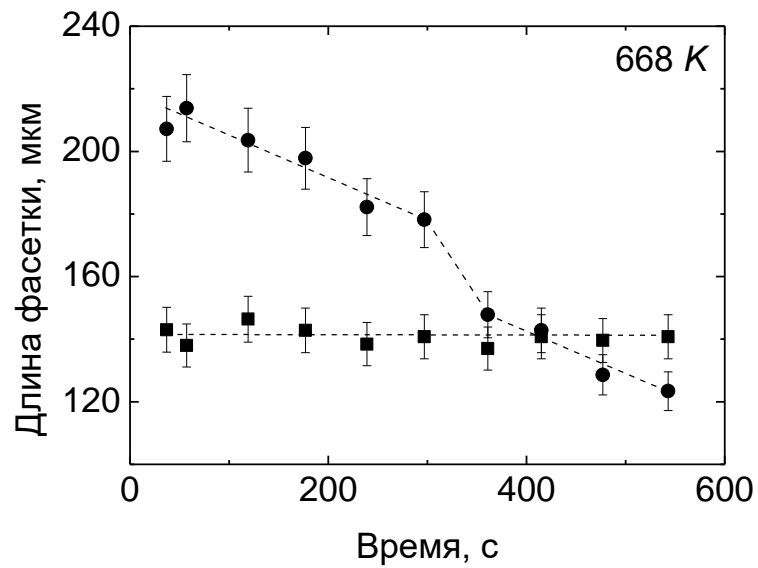


(б)

Рис. 3.11. Зависимости (а) смещения зернограничной полупетли с фасеткой и (б) длины фасетки от времени, для ГЗ  $[10\bar{1}0]$   $30^\circ$ .

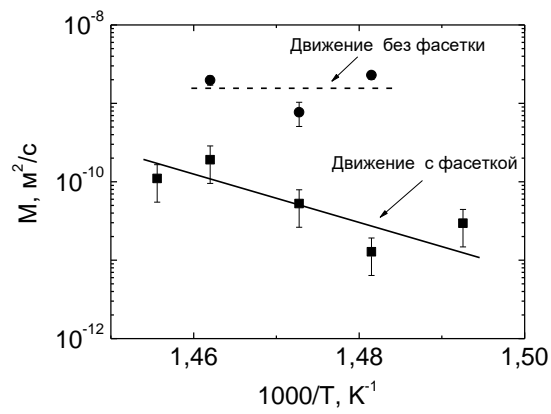


(a)

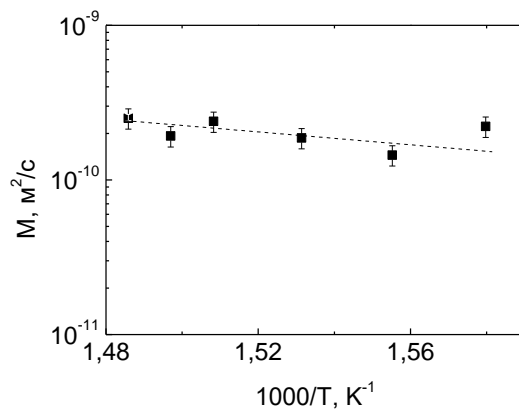


(б)

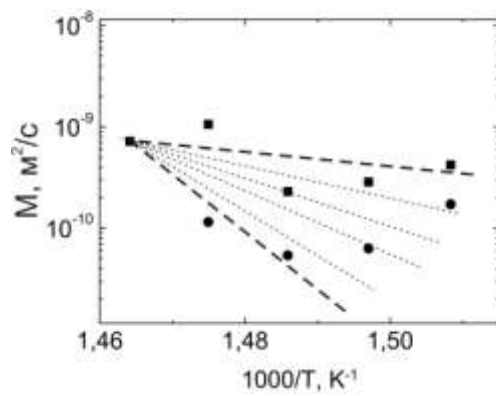
Рис. 3.12. Зависимости (а) смещения зернограничной полупетли с двумя фасетками и (б) длины фасеток от времени, для ГЗ  $[11\bar{2}0]$   $57^\circ$ .



(а)



(б)



(в)

Рис. 3.13. Аррениусовские зависимости для: (а) тройного стыка  $[10\bar{1}0]$   $43^\circ/37^\circ/6^\circ$  с фасеткой и без, (б) ГЗ  $[10\bar{1}0]$   $30^\circ$  с одной фасеткой и (в) ГЗ  $[11\bar{2}0]$   $57^\circ$  несколькими фасетками.

Движение границы нестационарно и описать его представленной в подразделе 3.1.2 количественной моделью движения ограниченной ГЗ не представляется возможным.

Встает вопрос об определении нестационарного движения ГЗ. Из экспериментальных данных мы можем выделить три фактора: во-первых, зависимости смещения от времени носят нелинейный характер; во-вторых, форма ГЗ изменяется при каждой температуре отжига; и, в-третьих, вследствие этого энергия активации – уже не одно число, а целый спектр возможных значений (рис. 3.13 в).

Рассмотрим зависимость подвижности от обратной температуры в аррениусовских координатах на Рис. 3.13 в. Как отмечалось выше в данном подразделе, зависимости смещения от времени для ГЗ, мигрирующей с несколькими фасетками, имеют ступенчатый характер. Поэтому полагаем, что для данных зависимостей нельзя рассчитывать среднюю скорость миграции, а для каждой ступени нужно определять свою. В результате для каждой температуры получилось как минимум по две точки: минимальное и максимальное значения скоростей миграции. Эти крайние точки и приведены на графике, значения между ними образуют спектр, показанный пунктирными линиями. Как результат появляются минимальное и максимальное значения энергии активации  $E = 1,4$  эВ (135 кДж/моль) и  $E = 11,1$  эВ (1070 кДж/моль) (жирные пунктирные линии на графике). Каждое значение энергии активации из данного спектра будет соответствовать определенному участку на вершине ГЗ, это может быть или одна из трех фасеток или/и микроскопически плоские и скругленные участки.

#### **3.1.4. Обратимость перехода ограничения – потери огранки**

Впервые ограничение на движущейся ГЗ экспериментально наблюдали на тройном стыке [80]. Тройной стык был сформирован тремя границами наклона



$[10\bar{1}0]$  с углами разориентации  $\theta$ , равными  $43^\circ$ ,  $37^\circ$  и  $6^\circ$ . Исследование проводилось в температурном интервале от 670 до 688 K.

Было зафиксировано сокращение длины фасетки с ростом температуры, а вблизи температуры плавления цинка  $T_m = 692,6$  K произошел переход потери огранки, т.е. фасетка исчезла (рис. 3.14).

Последующие исследования проводились на бикристаллах, чтобы исключить влияние третьей ГЗ. На Рис. 3.15 приведена температурная зависимость длины фасетки для границы наклона  $[10\bar{1}0]$  с углом разориентации  $\theta = 30^\circ$ .

Бикристаллический образец нагревали от 630 до 683 K, и при 673 K был зафиксирован переход потери огранки. Ниже  $T_R = 673$  K граница мигрировала с фасеткой, а выше  $T_R = 673$  K движение ГЗ происходило без фасетки. Когда образец, нагретый до 683 K, начали охлаждать, то был зафиксирован обратный переход огранения при  $T_r = 667$  K. Выше  $T_r = 667$  K движение ГЗ происходило без фасетки, ниже  $T_r = 667$  K граница мигрировала с фасеткой. Иными словами, впервые был экспериментально зафиксирован обратимый переход огранения – потери огранки на движущейся ГЗ в цинке.

На Рис. 3.16 а показана зависимость смещения от времени. Видно, что зависимость имеет два линейных участка с разными скоростями миграции.

Если мы теперь сравним зависимость смещения от времени с зависимостью длины фасетки от времени (рис. 3.16 б), то увидим хорошую корреляцию между смещением и длиной фасетки. Первый участок от 0 до 40 с на зависимости смещения от времени соответствует движению границы с фасеткой. На Рис. 3.16 в приведена оптическая микрофотография для данного интервала времени. Второй линейный участок от 40 до 120 с на зависимости смещения от времени, соответствует движению границы без фасетки. На Рис. 3.16 г приведена оптическая микрофотография для данного интервала времени. Обращаю внимание, что фасетка исчезает не сразу.

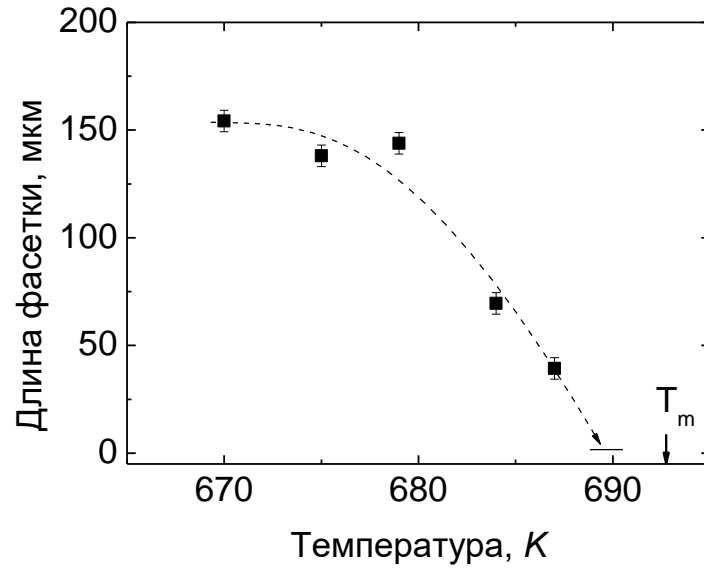


Рис. 3.14. Температурная зависимость длины фасетки для тройного стыка с границами наклона  $[10\bar{1}0]$  с углами разориентации  $\theta$ , равными  $43^\circ$ ,  $37^\circ$  и  $6^\circ$ .

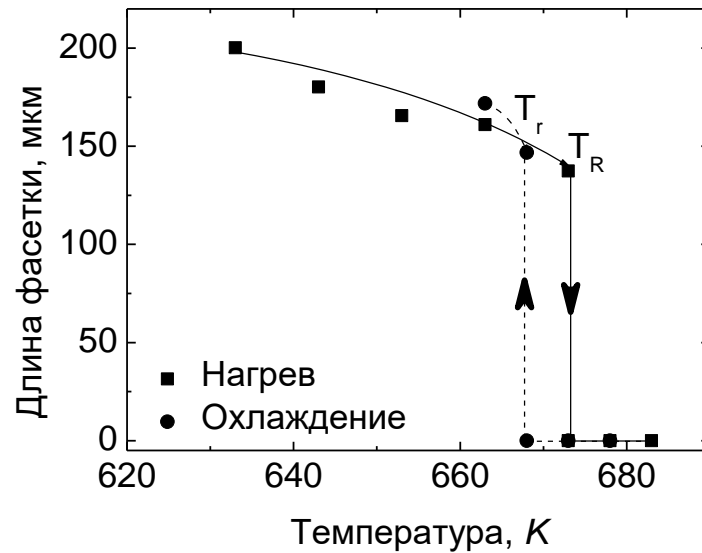
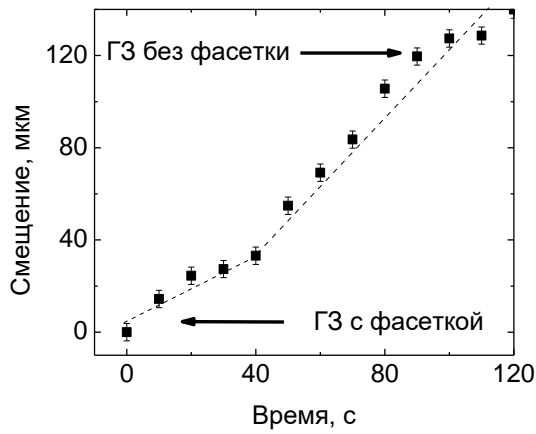
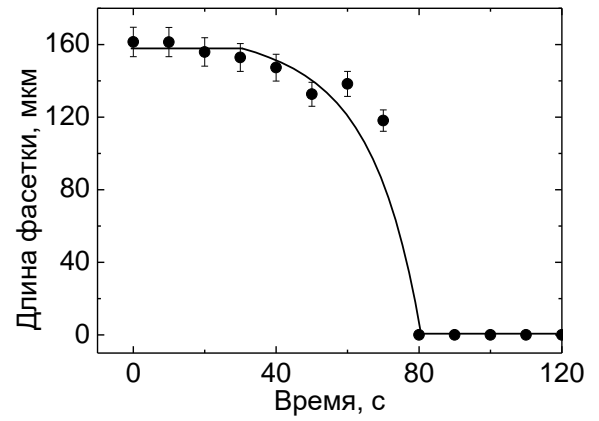


Рис. 3.15. Температурная зависимость длины фасетки для границы наклона  $[10\bar{1}0]$  с углом разориентации  $\theta = 30^\circ$ .



(a)



(б)

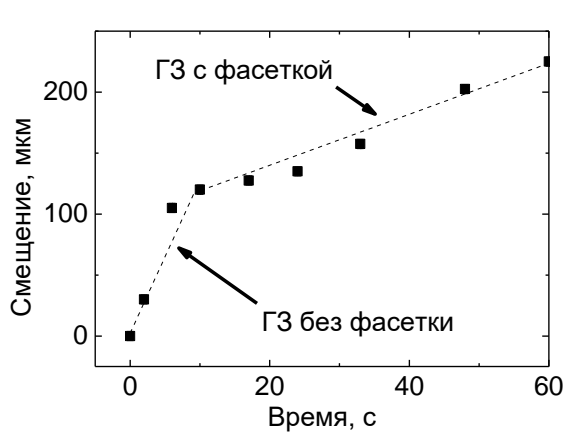


(в)

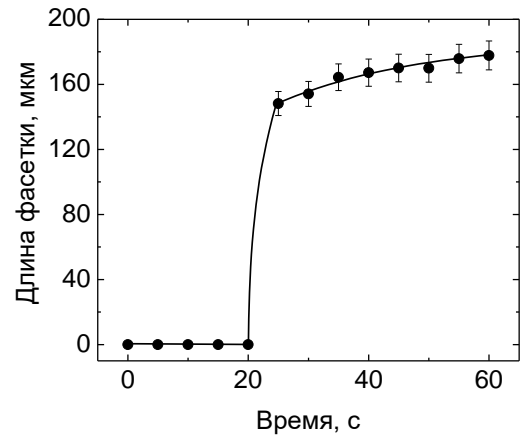


(г)

Рис. 3.16. Зависимости (а) смещения и (б) длины фасетки от времени, соответствующие температуре потери огранки 673 К. Ниже приведены оптические микрофотографии ГЗ при движении (в) с фасеткой и (г) без фасетки.



(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 3.17. Зависимости (а) смещения и (б) длины фасетки от времени, соответствующие температуре ограничения 668 К. Ниже приведены оптические микрофотографии ГЗ при движении (в) без фасетки и (г) с фасеткой.

Теперь, если мы рассмотрим температуру огранения равную  $668\text{ K}$ , то увидим картину, противоположную потере огранки. На зависимости смещения от времени Рис. 3.17 а имеется два линейных участка.

Первый участок от 0 до 10 с соответствует движению границы без фасетки, в то время как на зависимости длины фасетки от времени (рис. 3.17 б) фасетка появляется только через 20 с. Этому интервалу времени соответствует оптическая микрофотография на Рис. 3.17 в. Второй линейный участок от 10 до 60 с на зависимости смещения от времени соответствует движению границы с фасеткой. Этому интервалу времени соответствует оптическая микрофотография на Рис. 3.17 г.

Другими словами, фасетка достигает своей стационарной длины не сразу после изменения образцом температуры, а с определенной задержкой. Этот процесс можно сравнить с распадом пересыщенного объемного твердого раствора или растворением перегретой объемной фазы в трехмерном случае. Когда  $\alpha$ -твердый раствор охлаждают из однофазной  $\alpha$ -области фазовой диаграммы в двухфазную  $\alpha+\beta$  область, то в  $\alpha$ -матрице могут появляться частицы  $\beta$ -фазы. Однако им необходимо некоторое время для образования и роста, чтобы достичь объемной доли  $\beta$ -фазы, величина определяется правилом рычага для объемных фазовых диаграмм. И наоборот, если двухфазный сплав  $\alpha+\beta$  нагревать в однофазную  $\alpha$ -область фазовой диаграммы, то  $\beta$ -фаза должна исчезнуть. Однако,  $\beta$ -частицы полностью растворятся в  $\alpha$ -матрице только после некоторого времени.

### **3.2. Ребра I и II рода между ограненным и неограненным участками на границах зерен в цинке**

В случае фазового перехода потери огранки I рода на ГЗ может быть зафиксировано ребро I рода. Ребро I рода может существовать между: двумя ограненными (фасетками) частями (рис. 3.18 а), двумя неограненными частями (рис. 3.18 б), ограненной и неограненной частями (рис. 3.18 д).

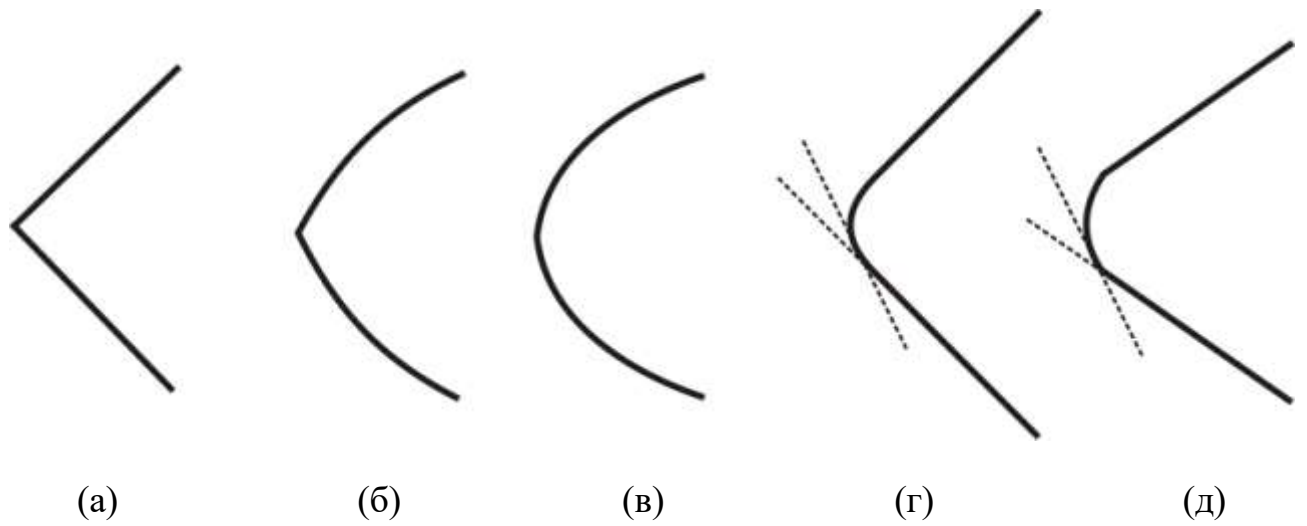


Рис. 3.18. Ребро I рода между: (а) двумя ограниченными (фасетками) частями, (б) двумя неограниченными частями, (д) ограниченной и неограниченной частями. Ребро II или более высокого порядка между: (в) двумя неограниченными частями, (г) ограниченной и неограниченной частями.

В случае если фазовый переход потери огранки II рода, то на ГЗ может существовать ребро II или более высокого порядка между: двумя неограниченными частями (рис. 3.18 в), ограниченной и неограниченной частями (рис. 3.18 г).

На Рис. 3.19 приведены схемы существования ребер I и II рода. Исследовали две границы наклона  $[10\bar{1}0]$   $30^\circ$  и  $[10\bar{1}0]$   $84^\circ$ . Схемы бикристаллических образцов представлены на Рис. 3.19 а и г. В первом случае – ГЗ мигрировала в виде полупетли с фасеткой. На стыке фасетки и ограниченных частей присутствовали два ребра (рис. 3.19 б). После перехода потери огранки два ребра выродились в одно (рис. 3.19 в), это ребро оставалось и при более высоких температурах. Во втором случае – ГЗ оставалась неподвижной, изменялась только ее форма. В ходе эксперимента мы следили за областью выделенной пунктирной линией на Рис. 3.19 г. Эта область, при двух различных температурах, представлена на Рис. 3.19 д и е. Видно, что ребро которое существовало при комнатной температуре исчезло при температуре потери огранки для данной ГЗ. И так, экспериментальный случай: на Рис. 3.19 б соответствует схеме на Рис. 3.18 в; на Рис. 3.19 в соответствует схеме на Рис. 3.18 б; на Рис. 3.19 д соответствует схеме на Рис. 3.18 а; на Рис. 3.19 е соответствует схеме на Рис. 3.18 д. Схема на Рис. 3.18 г – это экспериментальный случай, который ранее отслеживался в работах по миграции ГЗ [75]. На Рис. 3.20 представлены оптические микрофотографии двух исследованных ГЗ  $[10\bar{1}0]$   $30^\circ$  и  $[10\bar{1}0]$   $84^\circ$ , на которых отмечены зерна (черным и белым цветом) и линии соответствующие положению базисных плоскостей в этих зернах. На Рис. 3.20 б и г показаны части решетки вынужденных совпадающих узлов (РВСУ) с углами разориентации  $30^\circ$  и  $84^\circ$ . Светлые кружки, соответствуют зерну отмеченному белым цветом на микрофотографиях, а темные кружки соответствуют зерну отмеченному черным цветом. Также показаны элементарные ячейки для данных ГЗ.

Еще раз обращаю внимания, что отношение  $c/a$ , где  $a$  – период решетки в базисной плоскости (0001) и  $c$  – период решетки перпендикулярно к (0001),

является иррациональным в цинке. Следовательно, существует точная решетка совпадающих узлов (PCU) в Zn только для ГЗ с поворотом вокруг оси  $[0001]$ . Во всех остальных случаях, включая наклонную ГЗ  $[10\bar{1}0]$ , существует так называемая решетка вынужденных совпадающих узлов (PBCU) [81]. Данная ситуация подобна близко-совпадающим ГЗ в материалах с кубической решеткой, где углы разориентации близки, но не равны разориентации точного совпадения  $\theta_\Sigma$ , но все еще внутри области существования для специальных границ зерен [78, 82].

Рассмотрим сначала более подробно фазовый переход потери огранки – огранения I рода. На Рис. 3.21 показаны схемы мигрирующей ГЗ  $[10\bar{1}0]$   $30^\circ$ .

При нагреве до температуры потери огранки  $T_R$ , фасетка исчезла, осталось только ребро. Дальнейший нагрев образца приводит к тому, что граница мигрирует без фасетки с ребром. Схематически данный случай в зависимости от температуры представлен на Рис. 3.21 г. Схема сделана в произвольных координатах, и очень наглядно показывает как фасетка с температурой вырождается в ребро I рода. На Рис. 3.21 д показана часть PBCU аналогичная Рис. 3.20 б, только добавили касательные как на серии схем (а-б-в) с углами  $\phi_1$  и  $\phi_2$ . ABCD – элементарная ячейка, CD – местоположение базисной плоскости (0001) для зерна 2, BC – параллельна фасетки, плоскости CD' и BA' являются близко параллельными к касательным к нижней и верхней скругленным зернограничным частям в их точках пересечения с фасеткой (ниже  $T_R$ ) друг с другом (выше  $T_r$ ). На Рис. 3.22 а и в показаны зависимости длины фасетки от времени для температуры потери огранки и огранения. Здесь же на Рис. 3.22 б и г представлены зависимости углов  $\phi_1$  и  $\phi_2$  от времени. Угол  $\phi_1$  со временем остается постоянным, на Рис. 3.21 г это угол между BB' и BA', и в случае нагрева и в случае охлаждения. Изменяется лишь угол  $\phi_2$ , на Рис. 3.21 г это угол между CC' и CD'. Сокращение до нуля и рост  $\phi_2$  коррелирует с исчезновением и появлением фасетки, и подтверждает наличия ребра I рода.



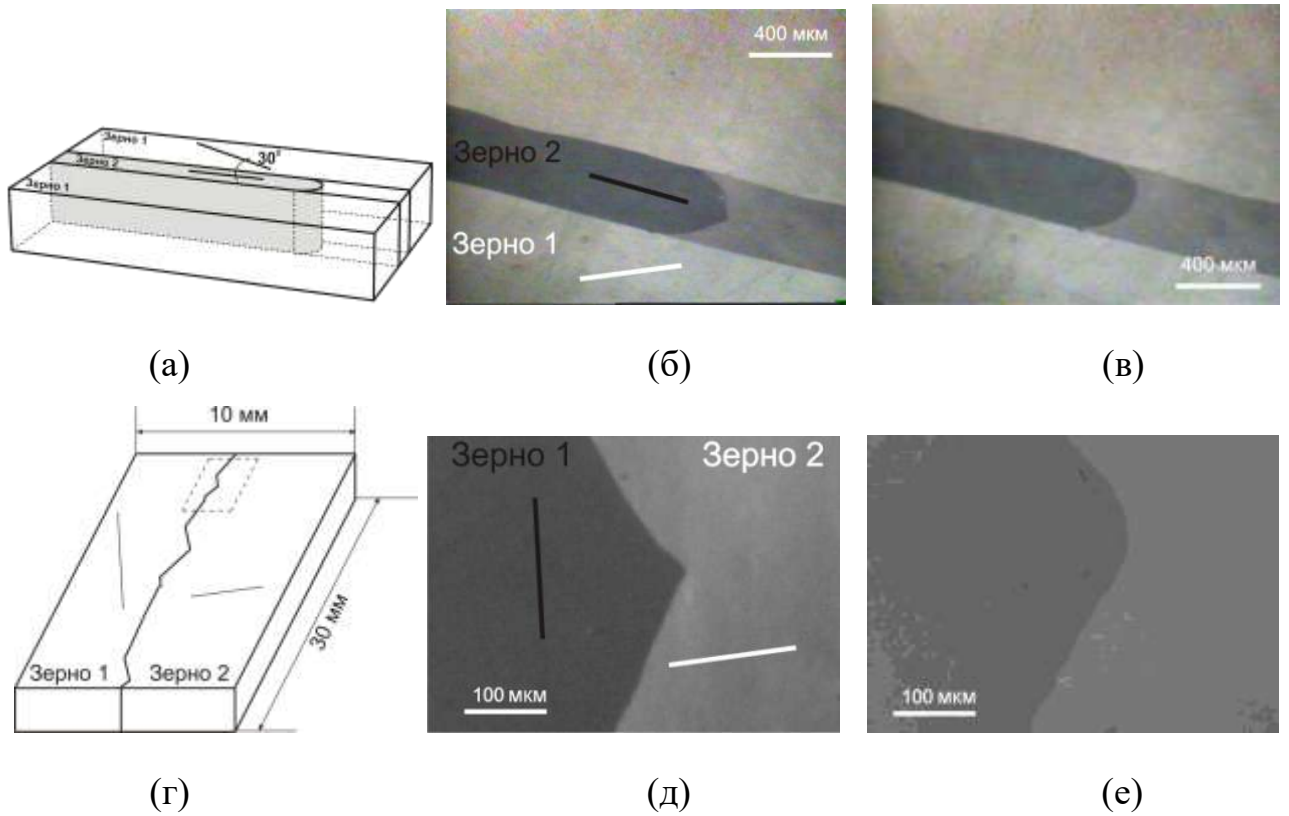
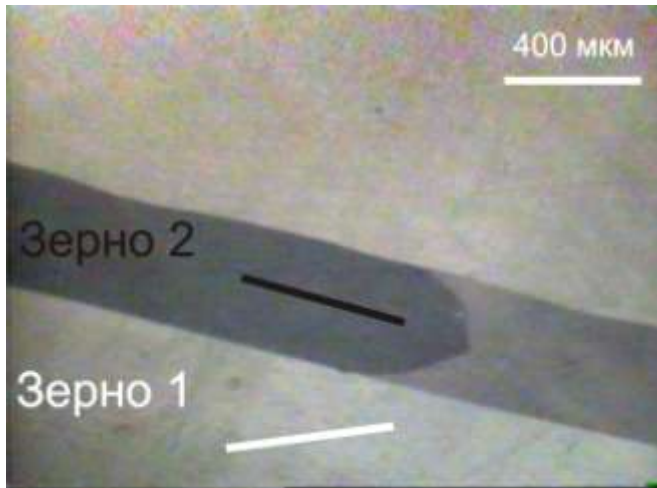
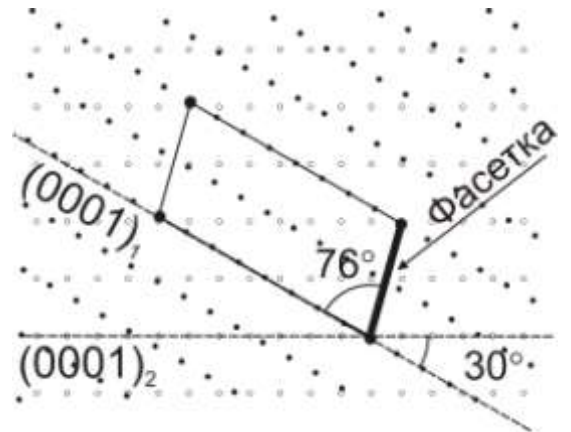


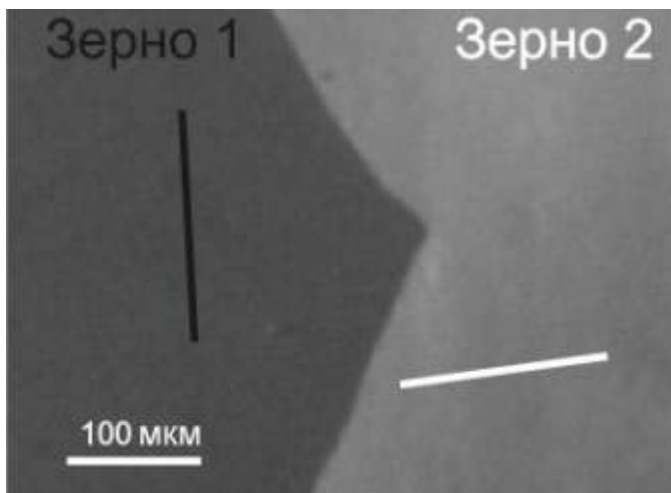
Рис. 3.19. (а) Схема бикристалла с ГЗ  $[10\bar{1}0]$   $30^\circ$ . (б) Соответствует температуре потери огранки  $673\text{ K}$ , до исчезновения фасетки. Темной и светлой линиями показано расположение базисных плоскостей в каждом зерне. (в) Соответствует температуре потери огранки  $673\text{ K}$ , после исчезновения фасетки. (г) Схема бикристалла с ГЗ  $[10\bar{1}0]$   $84^\circ$ , пунктирной линией выделена область, представленная на оптических микрофотографиях (д) и (е). (д) Соответствует комнатной температуре, темной и светлой линиями показано расположение базисных плоскостей в каждом зерне. (е) Соответствует температуре  $648\text{ K}$ .



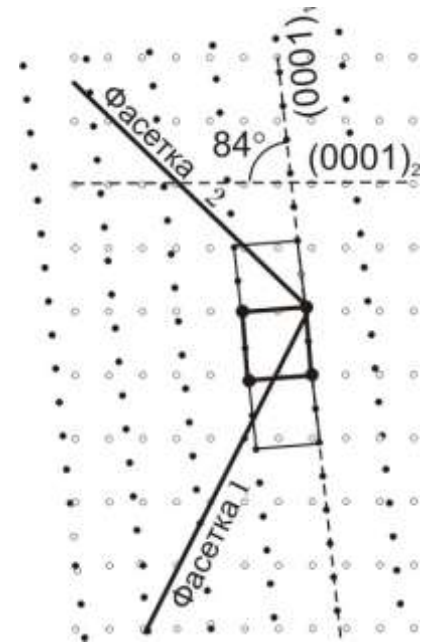
(a)



(б)



(в)



(г)

Рис. 3.20. Представлены оптические микрофотографии (а) ГЗ  $[10\bar{1}0]$   $30^\circ$ , (в) ГЗ  $[10\bar{1}0]$   $84^\circ$ . (б) и (г) РВСУ для данных ГЗ (описание в тексте).

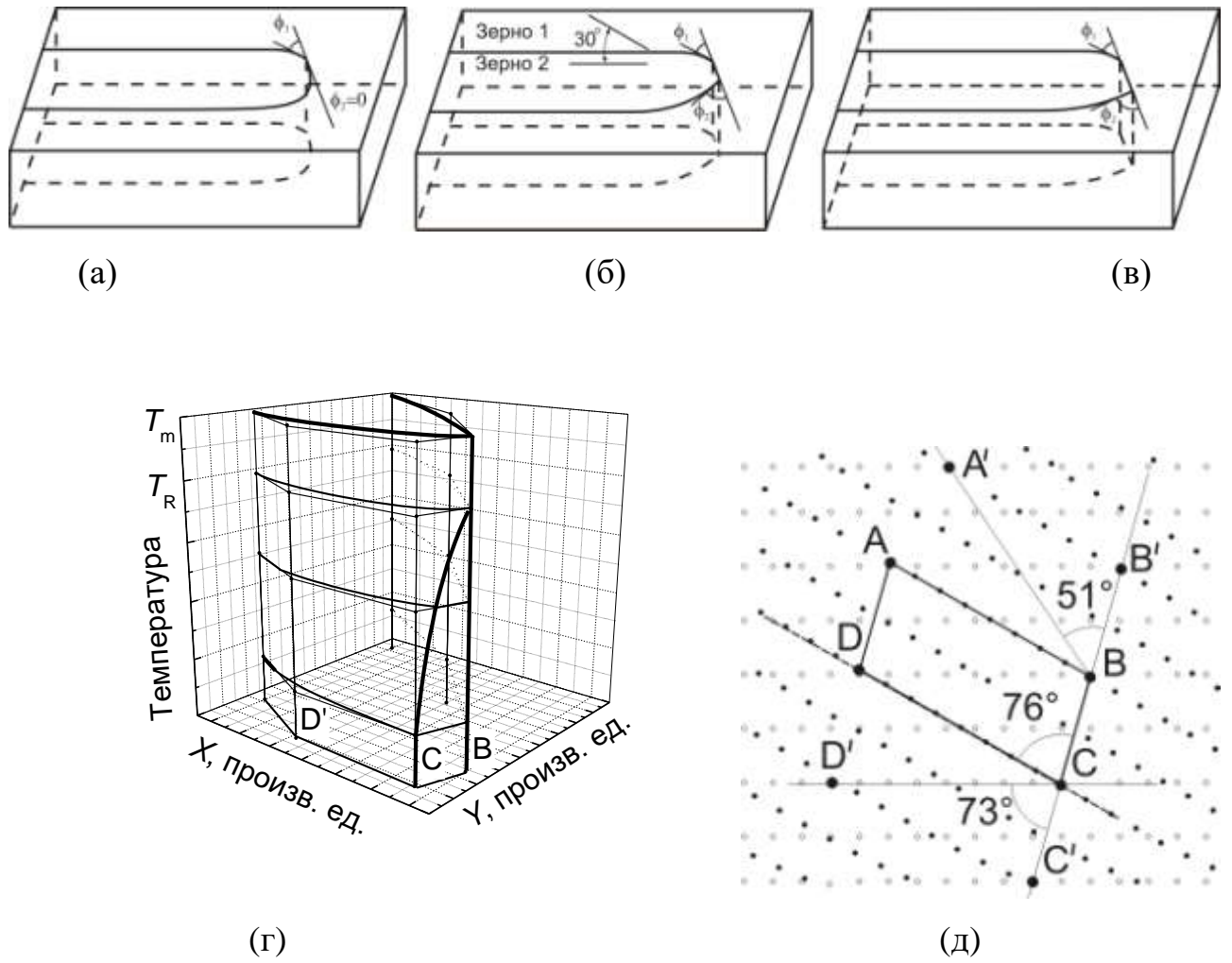
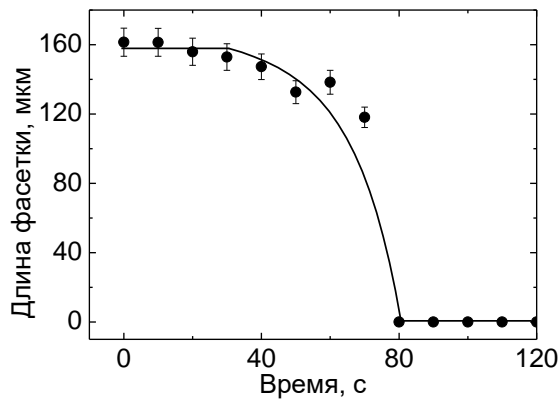
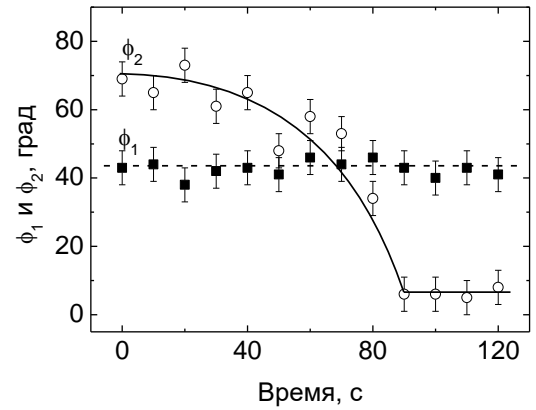


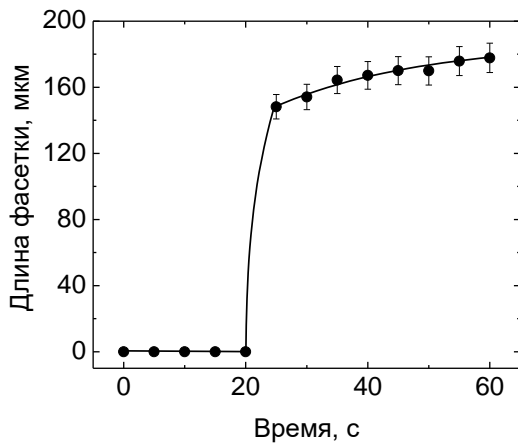
Рис. 3.21. Схема мигрирующей ГЗ (а) выше температуры потери огранки, (б и в) ниже температуры огранения. (г) 3D схема вырождения фасетки в ребро. (д) РВСУ для данной ГЗ (описание в тексте).



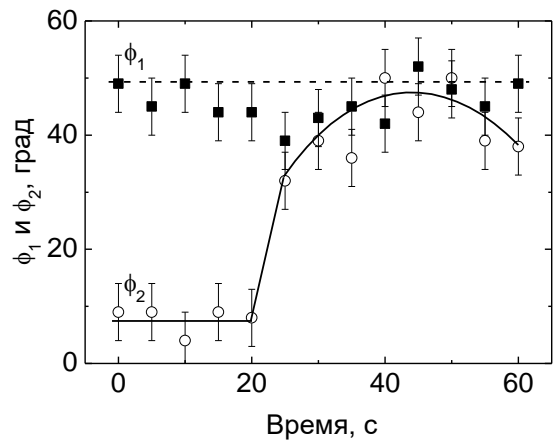
(а)



(б)

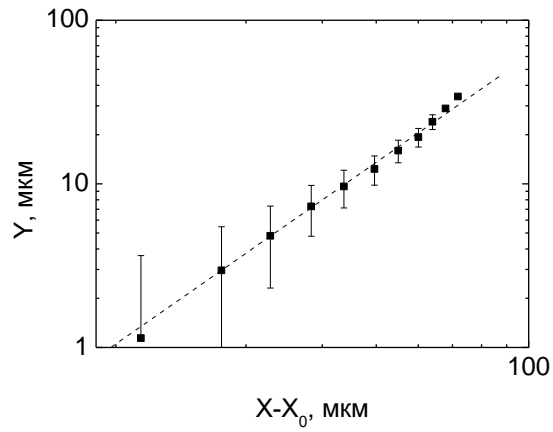


(в)

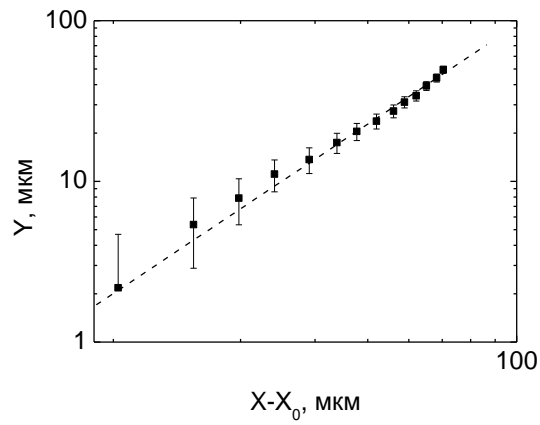


(г)

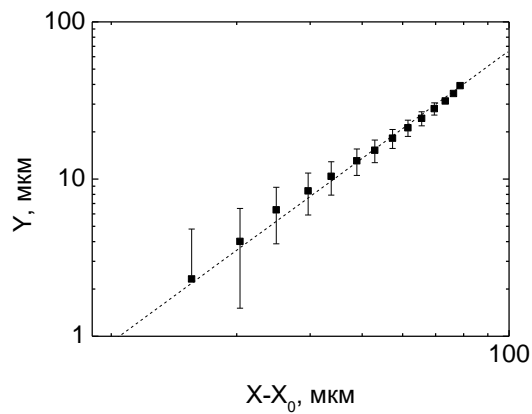
Рис. 3.22. Зависимость длины фасетки и углов  $\phi_1$  и  $\phi_2$  от времени отжига после установления температуры для ГЗ  $[10\bar{1}0]$   $30^\circ$ . (а) Длина фасетки и (б) углы  $\phi_1$  and  $\phi_2$  при 673 K после нагрева от 663 K. Фасетка исчезает только после 80 с. (в) Длина фасетки и (г) углы  $\phi_1$  и  $\phi_2$  при 668 K после охлаждения от 673 K. После 20 с фасетка появляется и доходит до своей стационарной длины только после 60 с.



(а)



(б)



(в)

Рис. 3.23. Форма неограниченной части границы между двумя плоскими фасетками 1 и 2, графики относятся к разным температурам: (а)  $T = 623 \text{ K}$ , (б)  $T = 648 \text{ K}$  и (в)  $T = 658 \text{ K}$ . Данные для ГЗ  $[10\bar{1}0] 84^\circ$ .

Теперь обратимся еще раз к ГЗ  $[10\bar{1}0]$   $84^\circ$ . Как упоминалось ранее, в этом разделе, ребро между двумя ограненными частями (фасетками) исчезает, в результате между двумя фасетками образуется неограниченная часть. И так как переход между ограниченной и неограниченной частями плавный это дает нам возможность обратиться к уравнения (1.1) описанному в главе 1.

В результате были построены зависимости (рис. 3.23) для различных температур и вычислены значения критического показателя  $\beta$ . Температуре  $623\text{ K}$  соответствует значение  $\beta = 1,7 \pm 0,2$ , для  $T = 648\text{ K}$   $\beta = 1,8 \pm 0,1$  и для  $T = 658\text{ K}$   $\beta = 1,9 \pm 0,1$ . Эти измеренные значения являются первыми критическими показателями для зернограничного огрубления фасеток в цинке.

Значения  $\beta$  близки к значению 2 предсказываемое моделью Андреева. Это свидетельствует о том, что на данной ГЗ происходит фазовый переход потери огранки II рода.

### Выводы по главе 3

1. По данным систематического *in situ* исследования зернограничного фасетирования и потери огранки, получены следующие результаты:

1.1. Впервые изучено изменение формы ГЗ с ростом температуры вблизи зернограничного фазового перехода огранения – потери огранки на ГЗ  $30^\circ [10\bar{1}0]$ . Длина зернограничной фасетки падает с ростом температуры, затем фасетка исчезает при  $T_R = 673\text{ K}$  (температура потери огранки).

1.2. Это превращение обратимо: при охлаждении фасетка вновь появляется при некоторой температуре  $T_f = 668\text{ K}$  (температура огранения).

1.3. Наблюдается гистерезис перехода:  $T_R > T_f$ . Наличие гистерезиса по температуре свидетельствует о фазовом переходе I рода.

1.4. Впервые исследована кинетика исчезновения фасетки при постоянной температуре выше  $T_R$ , а также кинетика появления и роста фасетки при постоянной температуре ниже  $T_f$ .

1.5. Ориентация фасеток определяется решеткой вынужденных совпадающих узлов (РВСУ). Они лежат вдоль плотноупакованных плоскостей РВСУ. Выше  $T_R$  касательные к ограненной и неограненной частям вместе выхода ребра I рода лежат вдоль плотноупакованных плоскостей РВСУ (как фасетки ниже  $T_R$ ).

1.6. Одна и та же ГЗ, будучи ограненной, движется медленнее и с большей энергией активации, чем когда она не огранена.

1.7. Если переход огранения – потери огранки – I рода, то на ГЗ наблюдается ребро I рода между ограненной и неограненной частями.

1.8. На ГЗ наклона  $84^\circ$   $[10\bar{1}0]$  наблюдался переход огранения – потери огранки II рода – без разрыва первой производной  $\frac{\partial y}{\partial x}$  вдоль линии на ГЗ пересекающей контакт ограненной и неограненной части.

## 2. Фасетирование влияет на кинетику эволюции границ:

2.1. При появлении второй грани параллельно с исчезновением первой может наблюдаться квазиаррениусовское поведение ГЗ (с нефизически высоким значением энергии активации) при одновременном стационарном движении.

2.2. Если фасеток несколько, это приводит к сложному нестационарному движению ГЗ при постоянной температуре и неаррениусовскому поведению при изменении температуры.

2.3. Разработана количественная модель движения ограненной ГЗ, которая позволяет рассчитать подвижность индивидуальных фасеток, зная, как меняется в эксперименте их длина с ростом температуры (при стационарной миграции границы).

## Глава 4. Фазовые переходы смачивания на границах зерен

### 4.1. Исследования на бикристаллах

Впервые подробно зернограничные фазовые переходы смачивания исследовали в системе Al–Zn на поликристаллах [83, 84]. Эксперименты проводили на сплавах Zn–5 вес. % Al (подробно эта работа представлена в разделе 4.2.1) и Al–Zn (с разным содержанием цинка). В этих работах был определен ряд важных параметров, в том числе доля смоченных ГЗ с ростом температуры и температуры  $T_{WSmin}$  и  $T_{WSmax}$ . Т. к. работы проводили на поликристаллах, то возникли сложности с корректным определением контактного угла на ГЗ, поэтому встал вопрос о необходимости выращивания бикристаллов и проведения эксперимента на индивидуальных ГЗ.

#### 4.1.1. Фазовый переход смачивания расплавом алюминия на индивидуальных границах зерен в бикристаллах Zn

ГЗ принято разделять на два обширных класса: специальные (или близкие к специальным) границы и границы общего типа. Свойства специальных границ резко отличаются от свойств границ общего типа: ориентационные зависимости поверхностного натяжения, параметры диффузии по границам и т. д. имеют резко немонотонный характер с экстремумами на углах, соответствующих разориентациям совпадения [85 - 87].

Для определения температурного интервала, в котором лежат  $T_w$  для границ с разной энергией, мы выбрали для изучения две границы общего типа: одну – с минимальной энергией и углом разориентации  $\varphi = 11,5^\circ$ , вторую – с максимальной энергией и углом разориентации  $\varphi = 46^\circ$  и третью – специальную границу с минимальной энергией и углом разориентации  $\varphi = 84^\circ$ .



Были выращены бикристаллы с границей наклона  $[11\bar{2}0]$  и углами разориентации  $\varphi = 11,5^\circ$ ,  $\varphi = 46^\circ$  и  $\varphi = 84^\circ$  из цинка чистотой 99,995 вес. % методом направленной кристаллизации. Этот метод позволяет выращивать бикристаллы цинка с ГЗ любой необходимой кристаллогеометрии [88].

Далее бикристаллы смачивали, по схеме представленной на Рис. 4.1. Для этой цели бикристаллы цинка травились 10 - 20 с в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и приводились в контакт с алюминием (чистотой 99,95 вес. %) при температуре  $381^\circ\text{C}$  на специальном устройстве, изготовленном из высокочистого графита (рис. 4.1 а). Участок на конце цинкового бикристалла при этом расплавляется. Алюминий растворяется в расплавленном цинке и насыщает расплав до концентрации ликвидуса, соответствующей температуре  $381^\circ\text{C}$ . Контакт между твердым бикристаллом Zn и расплавом Zn(Al) формируется в течение нескольких секунд. Затем металл охлаждался, и на электроискровом станке отрезались образцы необходимого размера (см. схему на рис. 4.1 б). Отношение длин бикристаллов цинка к ширине расплавного Zn(Al) слоя подбиралось таким образом, чтобы средняя концентрация образца во время последующего отжига находилась в двухфазной S+L области фазовой диаграммы Al-Zn [89]. Далее эти образцы запаивались по одному в вакуумированные кварцевые ампулы с остаточным давлением  $P = 4 \cdot 10^{-4}$  Па. Затем ампулы отжигали (каждый образец – при своей температуре) в течение 1 часа, после чего закаливали в воде. По окончании отжига и закалки образцы шлифовали и полировали таким образом, чтобы плоскость шлифа была параллельна поверхности  $(11\bar{2}0)$  бикристалла цинка, и перпендикулярна ГЗ и поверхности раздела твердой и жидкой фаз. Область контакта ГЗ и межфазной границы раздела фотографировали с помощью высокоразрешающей камеры Canon EOS DIGITAL REBEL XT. Далее по микрофотографиям измеряли значения контактного угла  $\theta$ . Точность измерения контактного угла определяется разбросом его значений при повторных измерениях контактного угла после реполировки образца с последовательным удалением слоев толщиной 100 - 200 мкм.

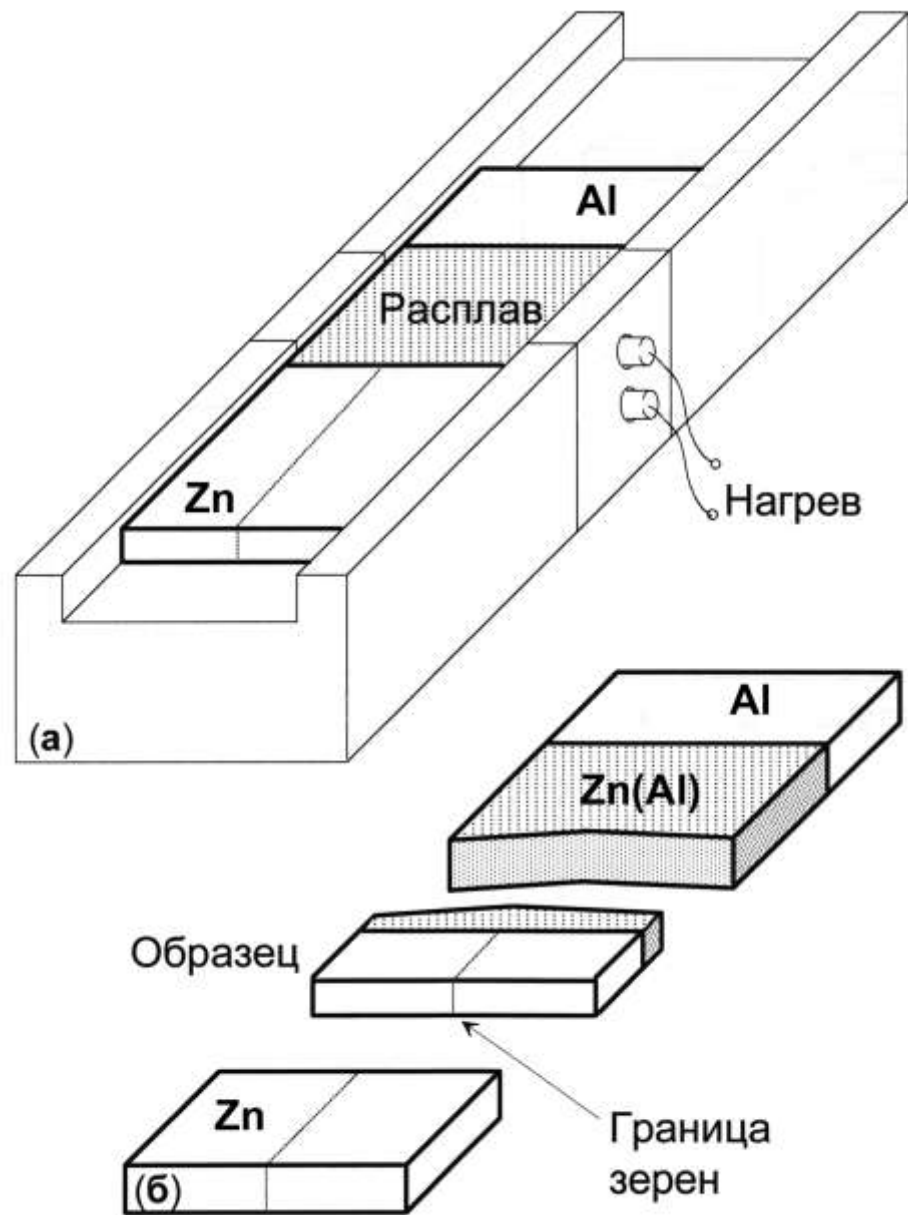


Рис. 4.1. Изготовление образцов Zn–Al для экспериментов по изучению смачивания. (а) Создание контакта между бикристаллом и жидкой фазой на основе Al при температуре 381°C. (б) Схема разрезки образца.

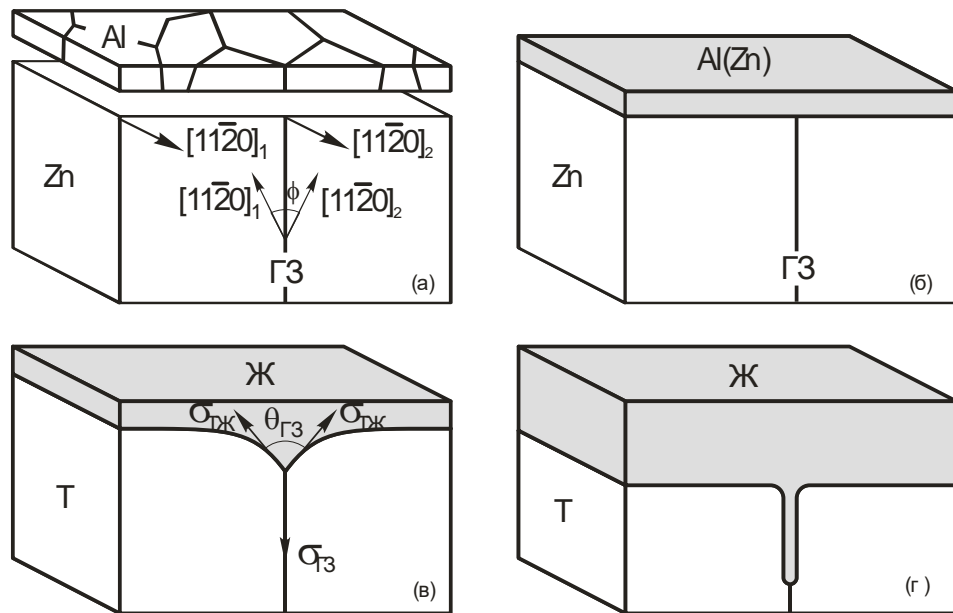


Рис. 4.2. (а) Бикристалл Zn и поликристалл Al до образования контакта. (б) Бикристалл Zn со слоем Al(Zn) на поверхности после формирования контакта при температуре 381°C. (в) Бикристалл в контакте с жидкой фазой при  $T < T_w$ . (г) Бикристалл в контакте с жидкой фазой при  $T > T_w$ .

Важным преимуществом системы Zn–Al, с точки зрения методики измерения контактного угла, является малая растворимость алюминия в твердом цинке и сравнительно высокие равновесные концентрации алюминия в расплаве почти во всем изученном интервале температур. Это позволяет получить хороший металлографический контраст и определять контактный угол просто по микрофотографиям после травления.

Важно отметить, что все температуры отжига образцов лежат выше температуры нанесения алюминия на поверхность бикристаллов цинка. В результате при нагреве образца до температуры отжига часть цинка растворяется в расплаве на основе алюминия, в соответствии с линией ликвидуса на объемной фазовой диаграмме равновесия. Во время этого процесса растворения межфазная граница перемещается на 100 - 1000 мкм от своего первоначального положения (см. рис. 4.2), после чего примеси, которые могли попасть на поверхность раздела твердой и жидкой фаз, во время нанесения алюминия, растворяются в образующемся расплаве. Еще раз отметим, что при приготовлении шлифа удаляется слой вещества толщиной 200 - 300 мкм, в результате чего контактный угол измеряется глубоко под первоначальной поверхностью образца и определяется только значениями  $\sigma_{ГЗ}$  и  $\sigma_{ГЖ}$  в равновесии с (очень чистыми) твердым Zn и расплавом Al(Zn).

На Рис. 4.3 приведены оптические микрофотографии областей контакта, для границы наклона  $[11\bar{2}0]$  с углом разориентации  $\varphi = 11,5^\circ$  после отжигов при разных температурах. Хорошо видно, что контактный угол  $\theta_{ГЗ}$  уменьшается с ростом температуры, достигает нуля при температуре  $T_w = 415^\circ\text{C}$  и остается равным нулю при более высоких температурах.

Все три зависимости  $\theta_{ГЗ}(T)$ , представленные на Рис. 4.4, имеют вогнутую форму в широком интервале температур ниже  $T_w$ . Фазовый переход смачивания происходит при различных температурах на трех изученных ГЗ:  $T_{w1} = 418 \pm 2^\circ\text{C}$  для границы  $\varphi = 84^\circ$ ,  $T_{w2} = 415 \pm 2^\circ\text{C}$  для границы  $\varphi = 46^\circ$  и  $T_{w3} = 418 \pm 2^\circ\text{C}$  для границы  $\varphi = 11,5^\circ$ .

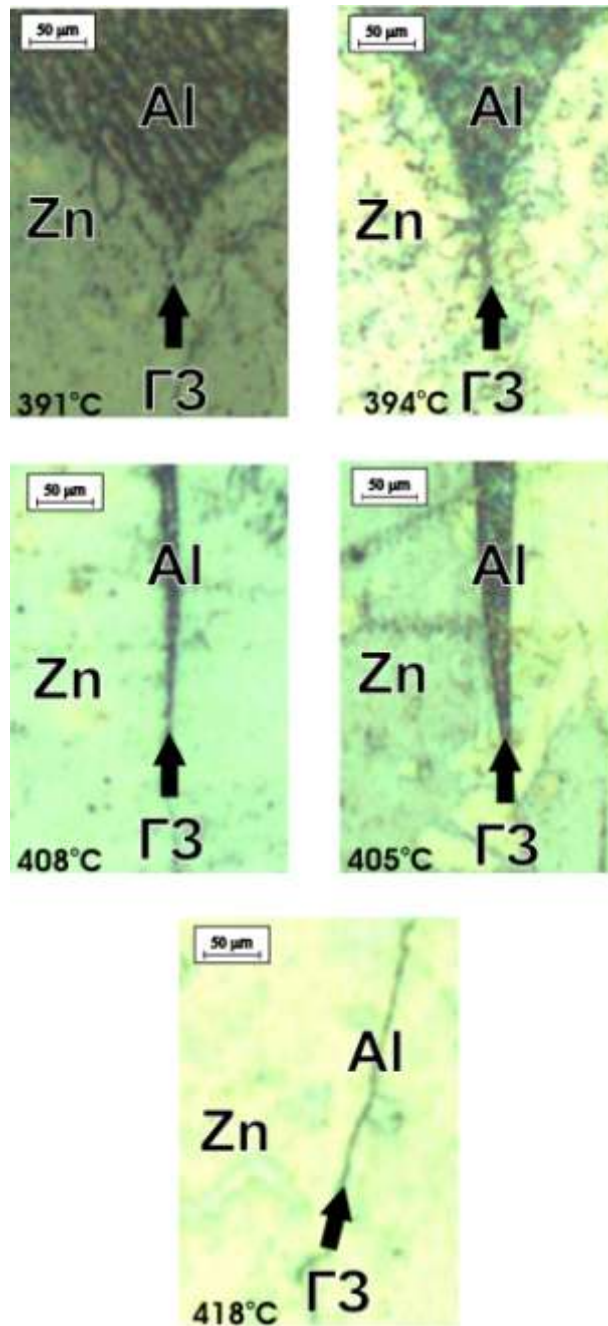


Рис. 4.3. Микрофотографии области контакта между бикристаллом Zn с границей наклона  $[11\bar{2}0]$  и углом разориентации, равным  $11,5^\circ$  (нижняя часть снимков) и расплавом на основе Al (верхняя часть снимков) после отжига при различных температурах.

Отсутствие скачка производной  $\partial \cos \theta / \partial T$  при  $T_w$  и вогнутость кривых  $\theta_{ГЗ}(T)$  свидетельствует, что зернограничный фазовый переход смачивания в системе Zn–Al – второго рода.

На Рис. 4.5 приведена объемная фазовая диаграмма Al–Zn, взятая из [89]. Объемные фазовые переходы обозначены на ней жирными линиями. В двухфазной области, где находятся в равновесии твердый Zn и расплав Zn(Al), проведены две коноды зернограничного фазового перехода смачивания для трех изученных нами границ при 415°C и 418°C (сплошные тонкие линии).

Для подтверждения, что в нашей системе Zn–Al происходит зернограничный фазовый переход второго рода, дополнительно были построены зависимости  $\theta_{ГЗ}(\tau)$  для трех исследованных нами ГЗ. На Рис. 4.6 и 4.7 представлены зависимости  $\theta_{ГЗ}(\tau)$  для границы с углом разориентации  $\varphi = 84^\circ$ . Видно, что экспериментальные точки лучше всего ложатся на наклон  $3/2$ . Были рассмотрены серии графиков для каждой границы наклона, с целью выбрать ту температуру фазового перехода  $T_w$ , при которой точки данных оптимально ложатся на одну из наклонных прямых для перехода первого или второго рода. Во всех трех случаях экспериментальные точки соответствуют наклону  $\tau^{3/2}$  в широком температурном интервале ниже температуры зернограничного фазового перехода смачивания  $T_w$ . В результате, для  $\varphi = 11,5^\circ$  была выбрана температура фазового перехода  $T_{w1} = 418^\circ\text{C}$  для границы  $\varphi = 84^\circ$ ,  $T_{w2} = 415^\circ\text{C}$  для границы  $\varphi = 46^\circ$  и  $T_{w3} = 418^\circ\text{C}$  для границы  $\varphi = 11,5^\circ$ .

Приведенные факты (отсутствие разрыва производной по температуре в точке перехода, вогнутая форма температурной зависимости контактного угла и наклон  $\tau^{3/2}$ ) означают, что фазовый переход смачивания в системе Zn–Al на изученных нами ГЗ – II рода. Также представляло интерес рассмотреть, как меняется контактный угол в зависимости от продолжительности отжига для бикристаллов Zn. На Рис. 4.8 представлены оптические микрофотографии области контакта между бикристаллом Zn с границей наклона  $84^\circ$   $[11\bar{2}0]$  (нижняя часть снимков) и расплавом на основе Al (верхняя часть снимков).

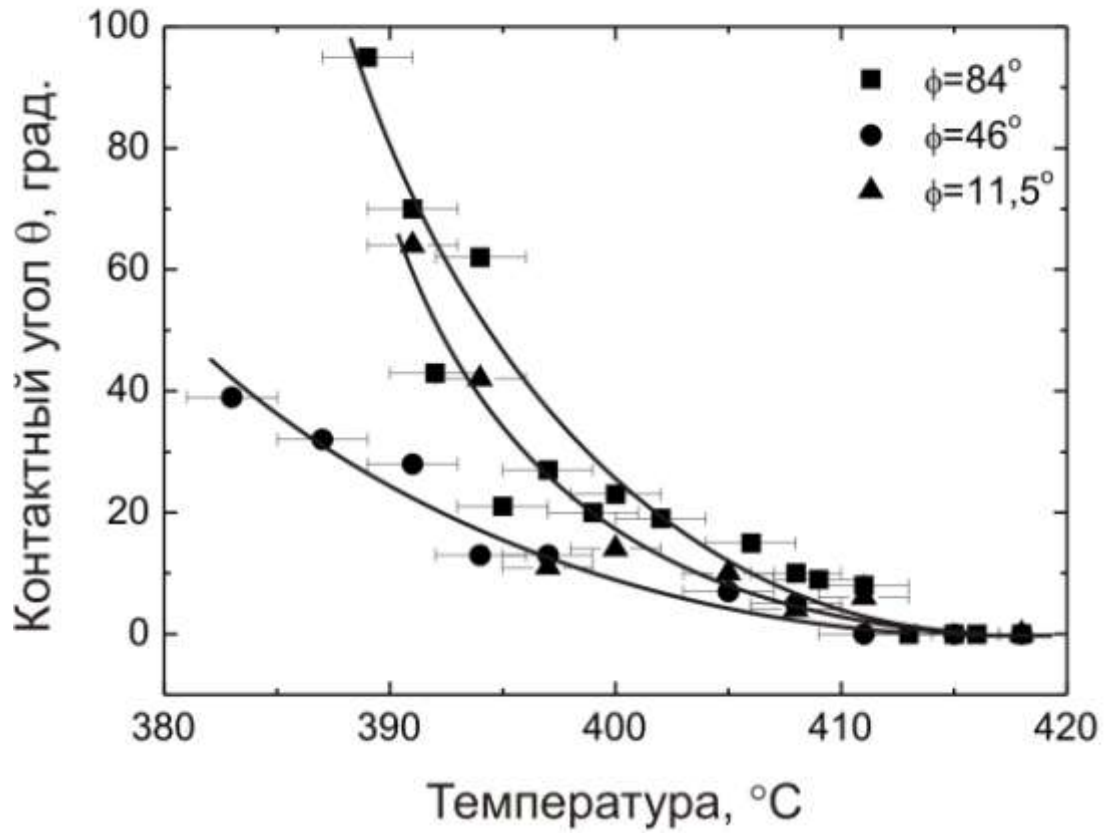


Рис. 4.4. Зависимость контактного угла  $\theta$  от температуры отжига для бикристаллов Zn с границам наклона  $[11\bar{2}0]$  и углами разориентации  $84^\circ$ ,  $46^\circ$  и  $11,5^\circ$ , смоченными расплавом на основе Al.

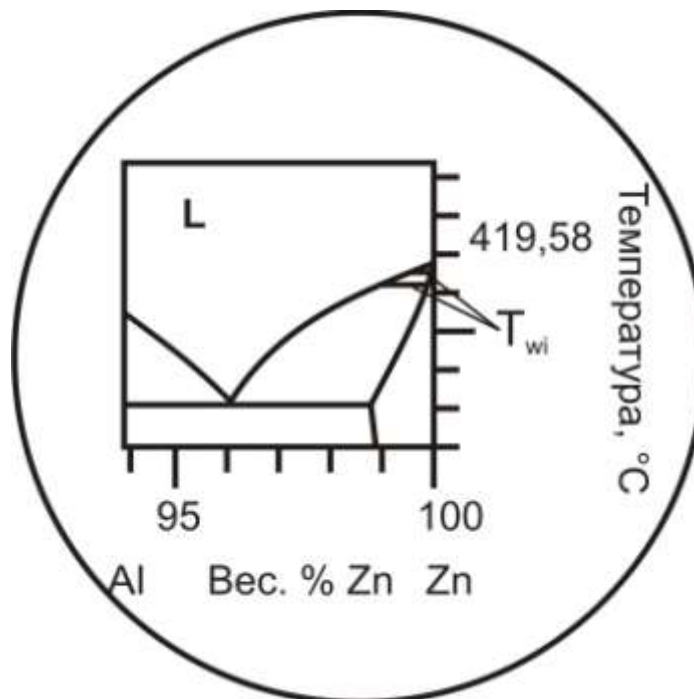
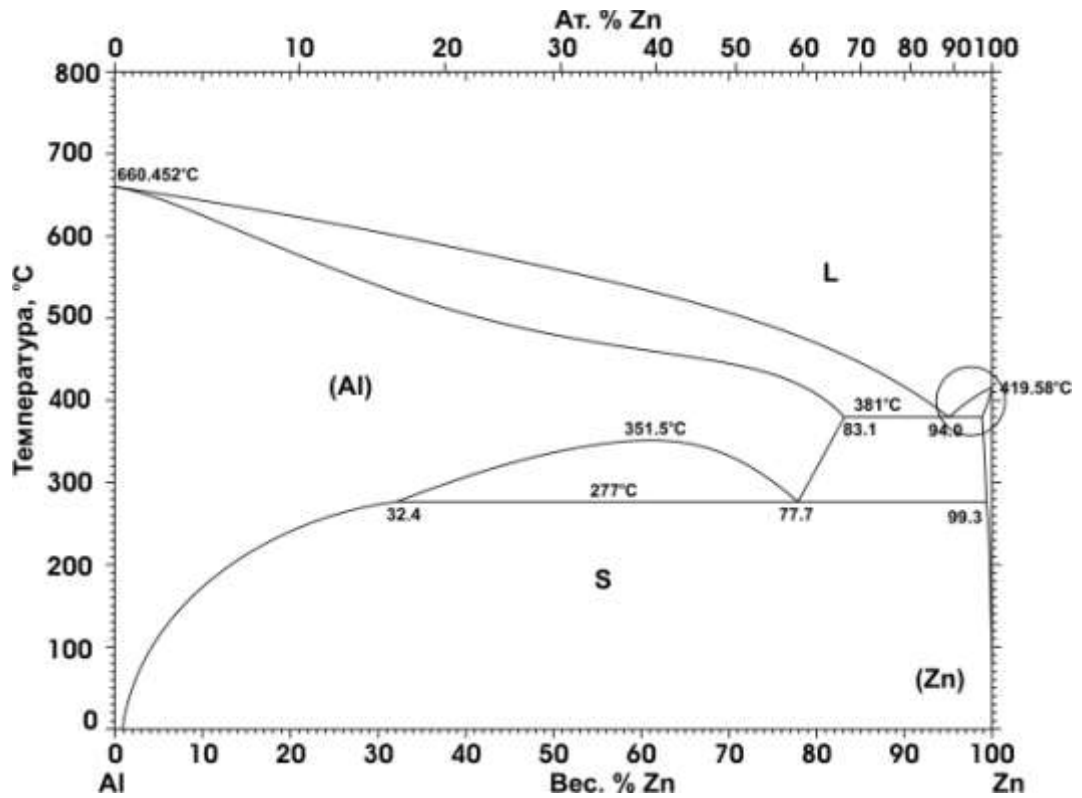


Рис. 4.5. Объемная фазовая диаграмма Al-Zn с линиями объемных переходов (жирные линии) и двумя конодами фазового перехода смачивания при  $T_{w1} = 418^\circ\text{C}$  ( $\varphi = 84^\circ$ ),  $T_{w2} = 415^\circ\text{C}$  ( $\varphi = 46^\circ$ ) и  $T_{w3} = 418^\circ\text{C}$  ( $\varphi = 11,5^\circ$ ).



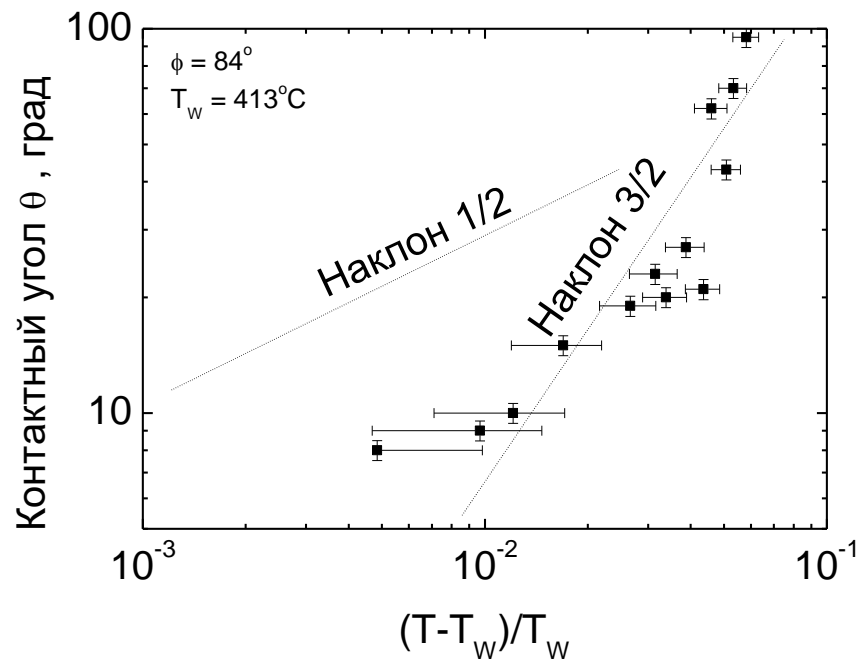
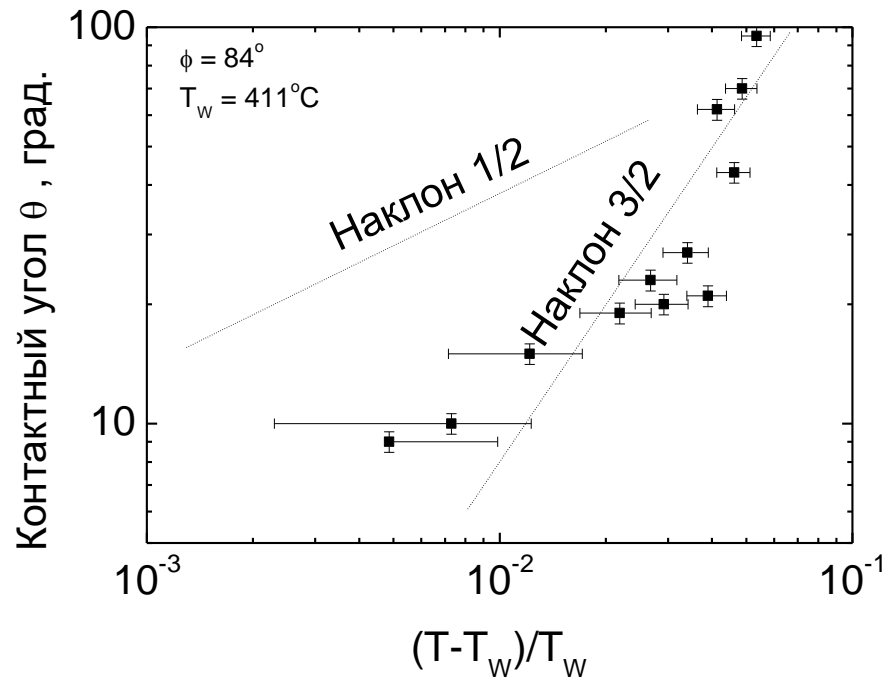


Рис. 4.6. Зависимость контактного угла  $\theta$  от  $(T-T_w)/T_w$  для системы Zn-Al. Тонкие линии имеют наклон 1/2 и 3/2, что соответствует фазовым переходам смачивания I и II рода.

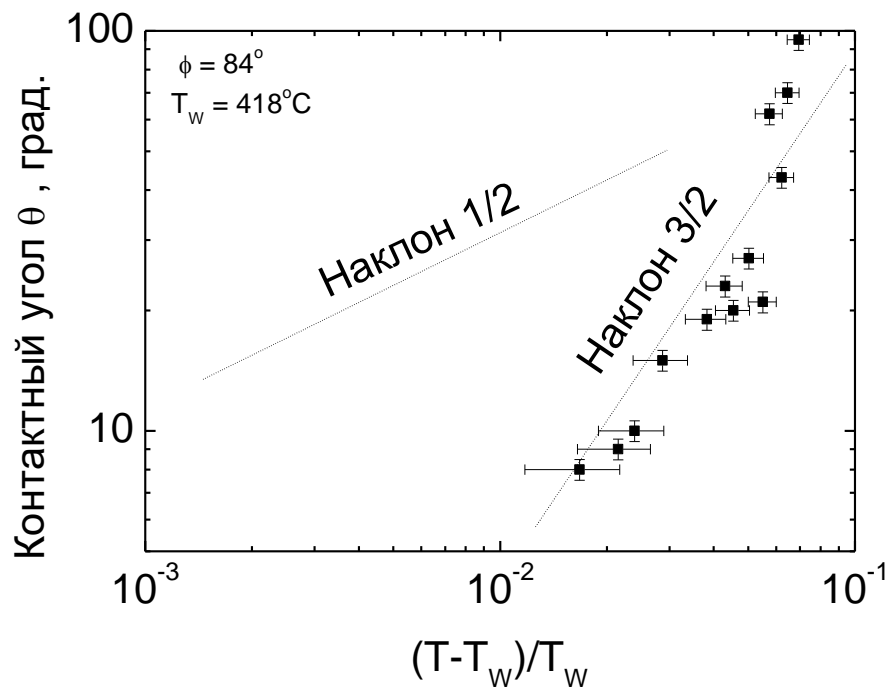
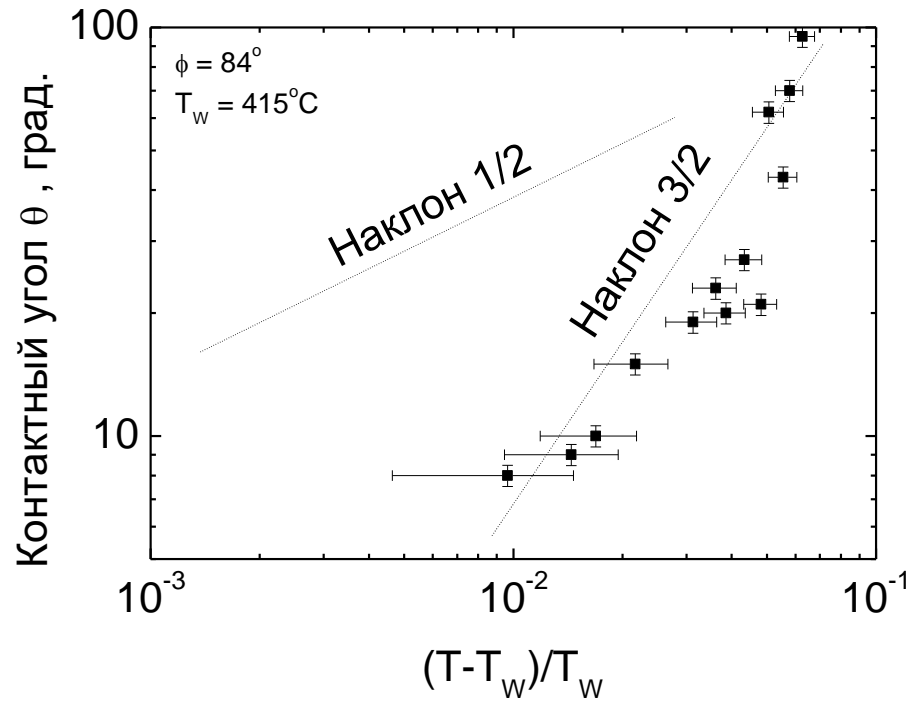


Рис. 4.7. Зависимость контактного угла  $\theta$  от  $(T-T_w)/T_w$  для системы Zn–Al. Такие линии имеют наклон 1/2 и 3/2, что соответствует фазовым переходам смачивания I и II рода.

Температура отжига  $T = 408^\circ\text{C}$ , а продолжительность отжигов составила 5 минут, 30 минут, 2, 4, 8 и 16 часов. Результаты представлены на Рис. 4.9. Видно, что контактный угол слабо зависит от продолжительности отжига. На Рис. 4.10 показана зависимость глубины смачивания вдоль ГЗ от продолжительности отжига для бикристаллов Zn с углом разориентации  $84^\circ$ . Наклон  $1/4$  означает, что рост канавки происходит, путем диффузионного выноса атомов твердого металла в тонком поверхностном слое вдоль боковых стенок канавки, по закону  $h \sim t^{1/4}$ . На Рис. 4.10 также приведены для сравнения линии с наклоном  $1/3$  и  $1/2$ . Хорошо видно, что наши экспериментальные данные лучше описываются зависимостью  $t^{1/4}$ .

#### 4.1.2. Фазовый переход смачивания раствором алюминия на индивидуальных границах зерен в бикристаллах Zn

В разделе 4.1.1 исследовано жидкофазное смачивание на индивидуальных ГЗ в цинке, смоченных расплавом алюминия. Был получен уникальный результат – зернограничный фазовый переход смачивания второго рода. Будет ли в области твердофазного смачивания наблюдаться фазовый переход смачивания второго рода? В работе [83] выполненной на поликристаллах, было обнаружено, что доля смоченных ГЗ растет с увеличением температуры отжига, и вблизи температуры эвтектического превращения доля смоченных ГЗ достигает всего лишь 30%.

Для проведения эксперимента по твердофазному смачиванию были выращены бикристаллы с границей наклона  $[11\bar{2}0]$  и углами разориентации  $\varphi = 46^\circ$  и  $84^\circ$ , из цинка чистотой 99,995 вес. % методом направленной кристаллизацией. Обращаю внимание, что для твердофазного смачивания были взяты те же ГЗ, что использовались для проведения эксперимента в область жидкофазного смачивания. Выращенные бикристаллы смачивали по схеме, представленной на Рис. 4.1. Готовые образцы запаивались по одному в кварцевые ампулы с давлением  $P = 4 \cdot 10^{-4}$  Па.

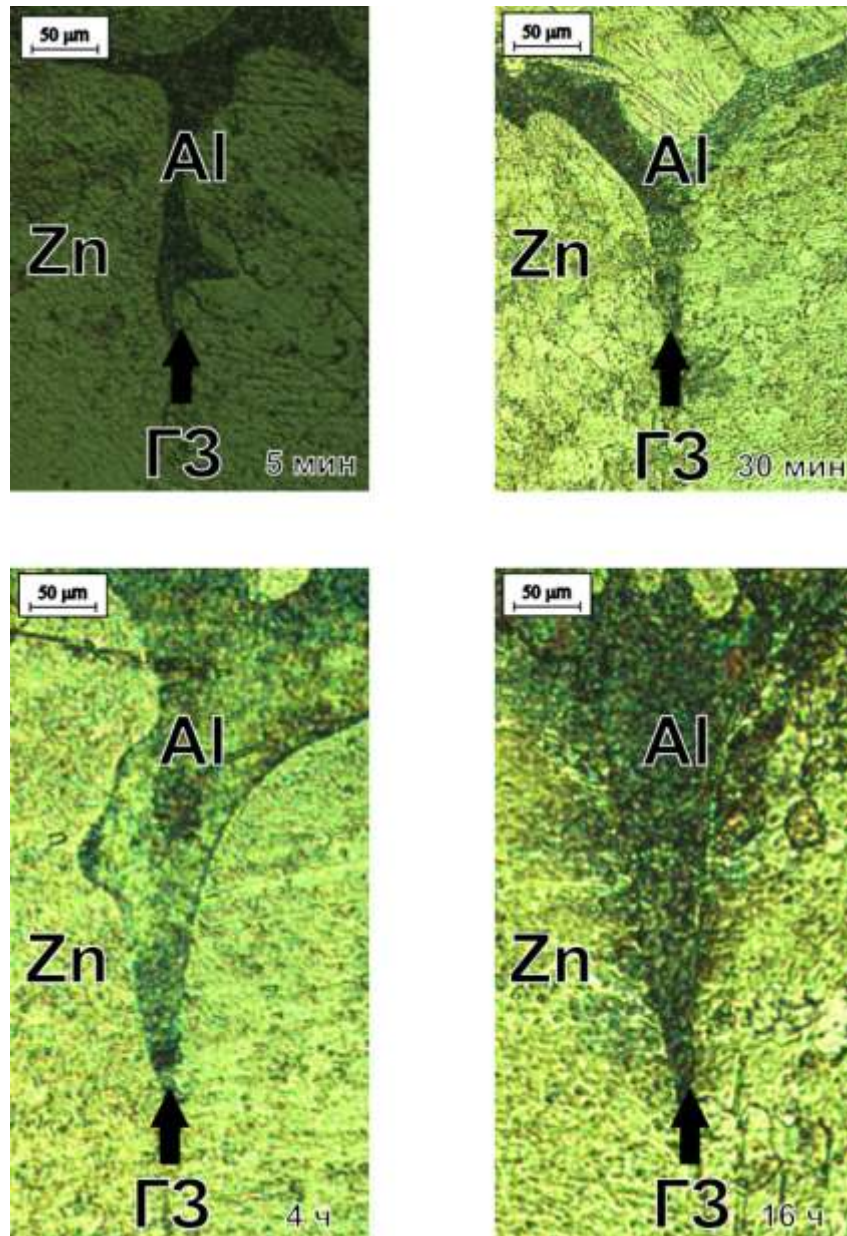


Рис. 4.8. Оптические микрофотографии области контакта между бикристаллом цинка с границей наклона  $84^\circ [11\bar{2}0]$  (нижняя часть снимков) и расплавом на основе алюминия (верхняя часть снимков). Температура отжига  $T = 408^\circ\text{C}$  и продолжительности отжига составили 5 минут, 30 минут, 4 часа и 16 часов (указаны на снимках).

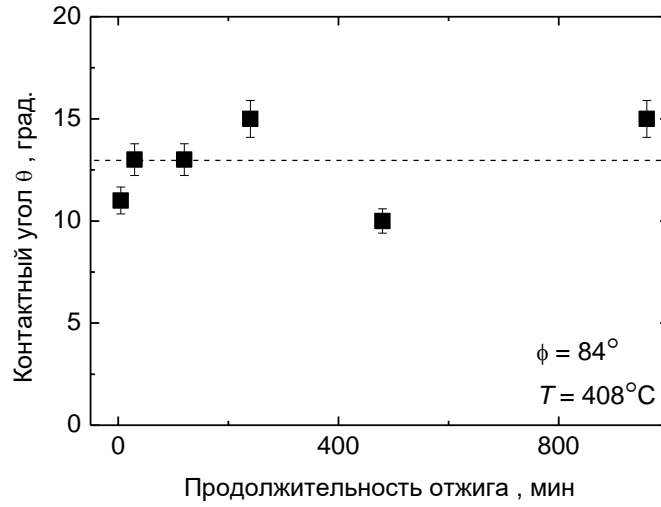


Рис. 4.9. Зависимость контактного угла  $\theta$  от продолжительности отжига для бикристаллов Zn с углом разориентации  $84^\circ$  и  $T = 408^\circ\text{C}$ .

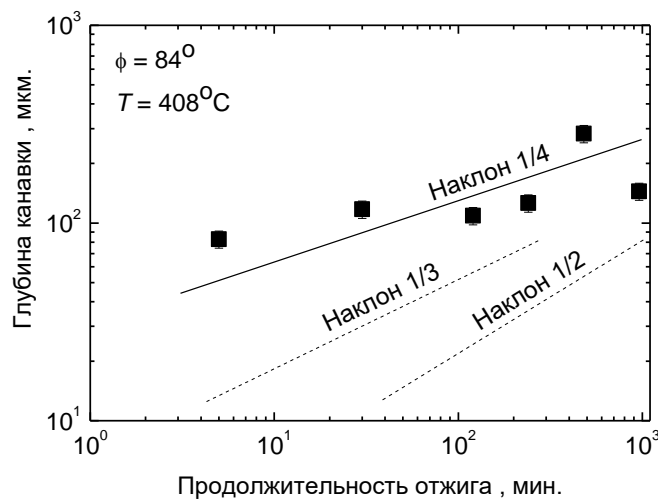


Рис. 4.10. Зависимость глубины канавки смачивающего компонента вдоль ГЗ от продолжительности отжига для бикристаллов Zn с углом разориентации  $84^\circ$ .

Затем эти ампулы отжигались в течение 720 часов, после чего закаливались в воде. По окончании отжига и закалки образцы шлифовали, полировали и фотографировали с помощью высокоразрешающей камеры Canon EOS DIGITAL REBEL на оптическом микроскопе NEOPHOT 32. Использование дополнительного поляризационного фильтра на оптическом микроскопе, позволило фиксировать ГЗ и измерять контактный угол по микрофотографиям.

На Рис. 4.11 представлены оптические микрофотографии области контакта между бикристаллом Zn с границей наклона  $84^\circ$  и раствором на основе Al. Как и следовало ожидать, величина контактного угла зависит от температуры отжига, т.е. чем выше температура отжига, тем меньше контактный угол. Результаты обработки микрофотографий представлены на Рис. 4.12. Зависимости имеют вид, аналогичный жидкофазному смачиванию (см. рис. 4.4), т.е. имеют вогнутую форму. К сожалению, по данным зависимостям не удалось определить температуры зернограничного твердофазного смачивания  $T_{WS}$  для наших исследуемых ГЗ, т.к. температуры смачивания исследованных ГЗ лежит выше температуры эвтектики  $T_e = 381^\circ\text{C}$ .

Для бикристаллов, отоженных в области твердофазного смачивания, мы решили применить экстраполяцию, использованную в области жидкофазного смачивания ГЗ. Дополнительно были построены зависимости  $\theta_{ГЗ}(\tau)$  для исследованных ГЗ (см. рис. 4.13). Данные зависимости были построены с целью определить температуру смачивания ГЗ. Оказалось, что точки лучше всего ложатся на те же температуры смачивания  $T_w = 418^\circ\text{C}$  для границы  $\varphi = 84^\circ$  и  $T_w = 415^\circ\text{C}$  для границы  $\varphi = 46^\circ$ , поэтому их привели совместно с данными жидкофазного смачивания. И как видим, экспериментальные точки опять лучше всего описываются наклоном  $\tau^{3/2}$ . Поэтому мы опять можем говорить о зернограничном фазовом переходе второго рода (вогнутая форма температурной зависимости контактного угла и наклон  $\tau^{3/2}$ ).

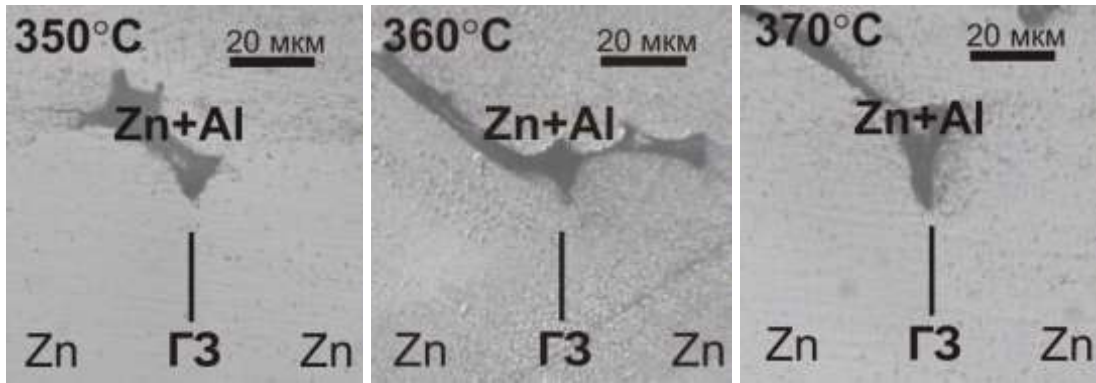


Рис. 4.11. Оптические микрофотографии области контакта между бикристаллом Zn с границей наклона  $84^\circ$  (нижняя часть снимков) и раствором на основе Al (верхняя часть снимков).

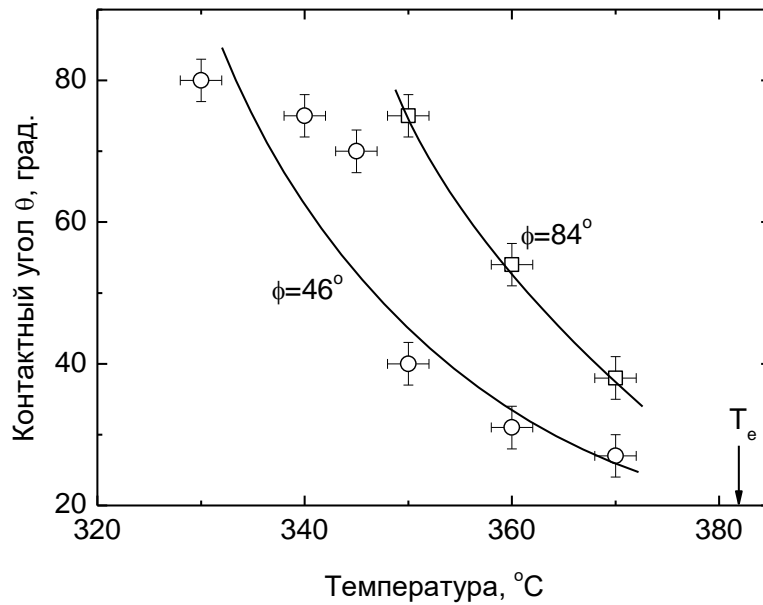


Рис. 4.12. Зависимость контактного угла  $\theta$  от температуры отжига для бикристаллов Zn с углом разориентации  $84^\circ$  и  $46^\circ$ .

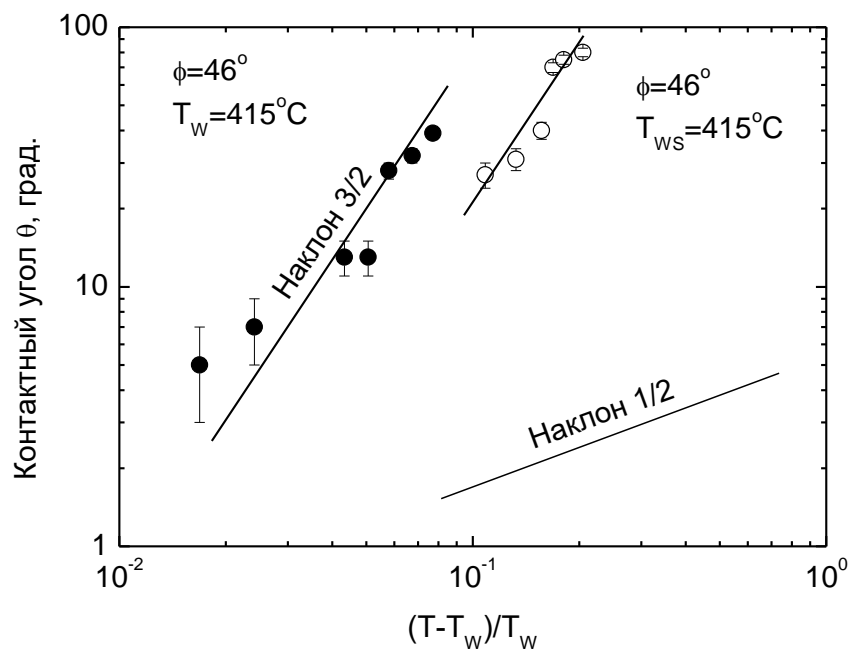
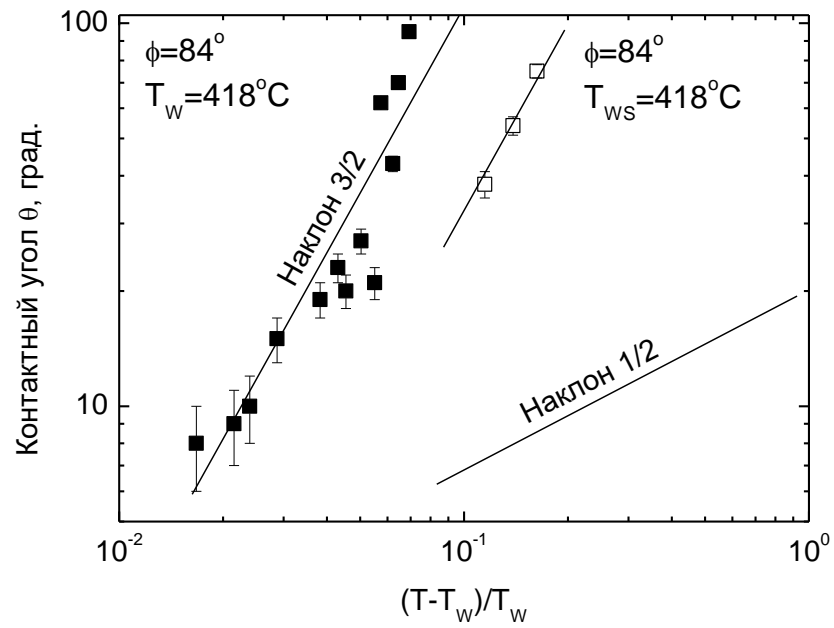


Рис. 4.13. Зависимости контактного угла  $\theta$  от  $(T-T_w)/T_w$  для бикристаллов Zn с углом разориентации  $84^\circ$  и  $46^\circ$ .



Наличие зернограничного фазового перехода второго рода на бикристаллах цинка смоченных расплавом/раствором на основе алюминия можно объяснить межатомным взаимодействием между матрицей (ГЗ) и смачивающим элементом (адсорбент). Такая модель смачивания была предложена в работе [90], и т.к. межатомное взаимодействие в алюминии сильнее (адсорбент), чем в цинке (ГЗ) ( $T_{mAl} > T_{mZn}$ ), то на ГЗ происходит фазовый переход второго рода.

В силу того, что ранее смачивание на индивидуальных ГЗ проводили со стороны более тугоплавкого материала (Al–Sn, Zn–Sn и т.д.), то и зафиксированы были только зернограничные фазовые переходы первого рода. Так же в разделе 4.1.3 будет рассмотрен пример зернограничного фазового перехода первого рода.

#### **4.1.3. Фазовый переход смачивания расплавом индия на индивидуальных границах зерен в бикристаллах Zn**

Возникает вопрос: можно ли наблюдать зернограничный фазовый переход смачивания второго рода в других двухфазных системах со второй компонентой «цинк»? Ранее исследования проводились на бикристаллах Zn, смоченных расплавом Sn [91]. Были построены температурные зависимости контактного угла, которые имели выпуклую форму, и определены температуры смачивания ГЗ (см. рис. 4.20 а). Для подтверждения, что зернограничный фазовый переход смачивания второго рода связан не с компонентой «цинк», а межатомным взаимодействием была выбрана для исследования система Zn–In.

Изучались прослойки (Zn+In) в бикристаллах Zn с границами наклона  $19^\circ [10\bar{1}0]$ ,  $66^\circ [10\bar{1}0]$  и  $79^\circ [11\bar{2}0]$ . Эксперимент по жидкофазному смачиванию бикристаллов проводился аналогично рассмотренному в разделе 4.1.1. На Рис. 4.14 представлены оптические микрофотографии области контакта между бикристаллом Zn с границей наклона  $79^\circ [11\bar{2}0]$  и расплавом на основе In для двух температур 360 и 380°C. Видно, что с ростом температуры величина

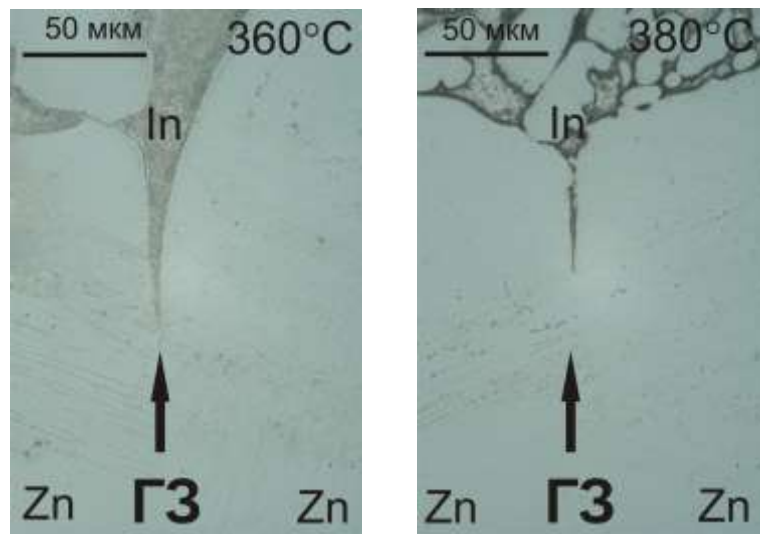


Рис. 4.14. Оптические микрофотографии бикристаллов Zn с границей наклона  $[11\bar{2}0]$  и углом разориентации  $\varphi = 79^\circ$ , смоченных расплавом на основе In.

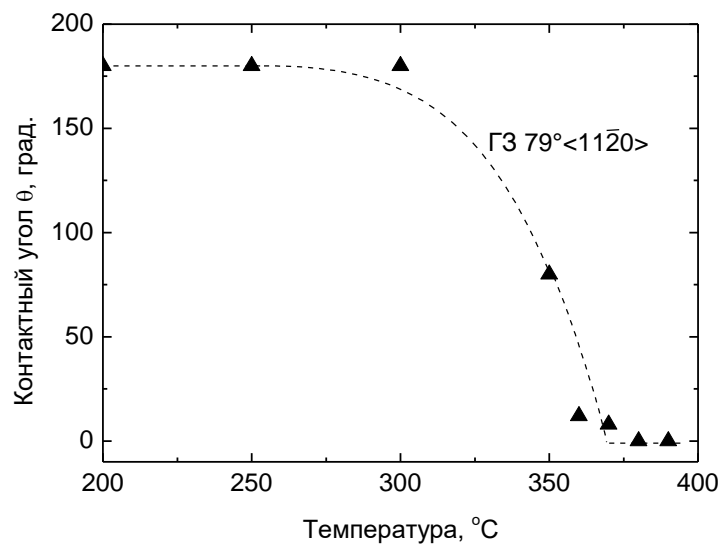


Рис. 4.15. Температурная зависимость контактного угла  $\theta$  для  $\Gamma_3 [11\bar{2}0] 79^\circ$ .

контактного угла падает. Для трех исследованных ГЗ были построены температурные зависимости контактного угла Рис. 4.15-4.16. Дополнительно были построены зависимости  $\theta_{ГЗ}(\tau)$  для трех исследованных нами ГЗ (см. рис. 4.17). Данные зависимости были построены с целью более точно определить температуры смачивания ГЗ и определить род перехода. Оказалось, что экспериментальные точки прекрасно ложатся на наклон  $1/2$ . В результате для ГЗ  $66^\circ [10\bar{1}0]$   $T_{W1} = 362^\circ\text{C}$ ,  $19^\circ [10\bar{1}0]$   $T_{W2} = 376^\circ\text{C}$  и  $79^\circ [11\bar{2}0]$   $T_{W3} = 375^\circ\text{C}$ . По результатам эксперимента на объемной фазовой Zn–In появились три новые линии – коноды зернограничных фазовых переходов смачивания (см. рис. 4.20 б). В системе Zn–In, со стороны Zn, на индивидуальных ГЗ был зафиксирован зернограничный фазовый переход смачивания первого рода.

В ходе эксперимента был выявлен еще один интересный факт, связанный с кристаллографией ГЗ – ГЗ с разной ориентацией (помимо разориентации) при смачивание ведут себя на по-разному. Было отмечено, что на ГЗ  $[11\bar{2}0]$   $79^\circ$  имеет узкий температурный интервал перехода от неполного смачивания к полному. Т.е. были зафиксированы все три стадии (рис. 4.15) до  $300^\circ\text{C}$  ГЗ остается несмоченной, от  $300$  до  $370^\circ\text{C}$  происходит плавное увеличение контактного угла, у выше  $370^\circ\text{C}$  граница полностью смочена. В системе  $[10\bar{1}0]$  (рис. 4.16) зафиксировано плавное падение контактного угла до нуля в широком температурном интервале. Можно предположить, что и в случае смачивания ГЗ, анизотропия цинка играет не последнюю роль.

## 4.2. Исследования на поликристаллах

### 4.2.1. Твердофазное смачивание на границах зерен в системе Zn–Al

Был исследован сплав Zn–5 вес. % Al в температурном интервале между  $250$  и  $375^\circ\text{C}$ , отжиги проводились от 336 до 2016 часов.

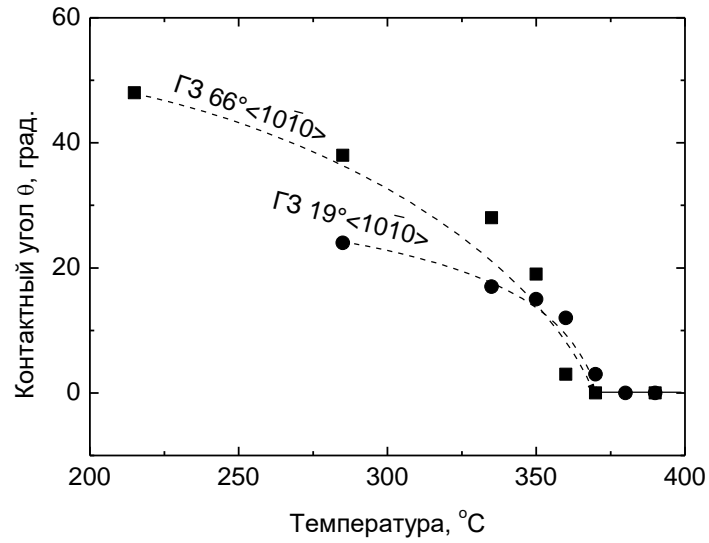


Рис. 4.16. Температурные зависимости контактного угла  $\theta$  для ГЗ  $[10\bar{1}0]$   $66^\circ$  и  $[10\bar{1}0]$   $19^\circ$ .

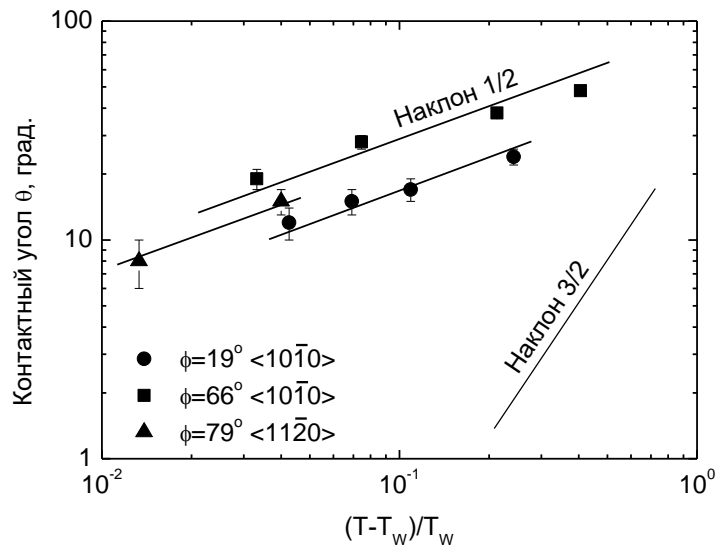


Рис. 4.17. Зависимость контактного угла  $\theta$  от  $(T - T_w) / T_w$  для ГЗ  $66^\circ [10\bar{1}0]$   $T_{W1} = 362^\circ\text{C}$ ,  $19^\circ [10\bar{1}0]$   $T_{W2} = 376^\circ\text{C}$  и  $79^\circ [11\bar{2}0]$   $T_{W3} = 375^\circ\text{C}$ .

На Рис. 4.18 а и б представлена исходная микроструктура сплава после затвердевания и охлаждения. Микроструктура содержит эвтектические колонии (Al) и (Zn), ламели которых формируются при эвтектической температуре  $T_e = 381^\circ\text{C}$  во время затвердевания. На исходной микроструктуре, как видно по микрофотографиям, на ГЗ нет ни прослоек, ни цепочек частиц. На Рис. 4.18 в показана оптическая микрофотография сплава после отжига при температуре  $360^\circ\text{C}$ . Стрелками разных цветов показаны: смоченная полностью, частично смоченная и несмоченная ГЗ.

Для каждой температуры отжига из массива, примерно ста ГЗ, определялась доля ГЗ покрытых непрерывным слоем твердой фазы (Al). На Рис. 4.18 г показана температурная зависимость доли ГЗ (Zn)/(Zn) покрытых непрерывными слоями твердой фазы (Al). На графике отмечены температуры монотектоидного и эвтектоидного переходов,  $T_{mt} = 277^\circ\text{C}$  и  $T_e = 381^\circ\text{C}$ . Ниже  $T_{mt}$  в образцах нет ГЗ (Zn)/(Zn) смоченных твердой фазой. Вплоть до температуры  $283^\circ\text{C}$ , т.е. выше  $T_{mt}$ , все ГЗ (Zn)/(Zn) содержат только цепочки частиц (Al). При температуре  $300^\circ\text{C}$  в образцах появляются первые ГЗ (Zn)/(Zn), полностью покрытые непрерывными слоями твердой фазы (Al). Это означает, что минимальная температура  $T_{WSmin}$  перехода смачивания (обволакивания) твердой фазой для ГЗ (Zn)/(Zn) лежит между  $283$  и  $300^\circ\text{C}$ .

Составы фаз в образцах были исследованы с помощью рентгеновского микроанализа (рис. 4.19). Средний состав твердого раствора (Zn) (0,91 ат. % Al), а также средний состав твердого раствора (Al) (21,9 ат. % Al), который после закалки распадался согласно с монотектоидной реакцией, хорошо соответствуют равновесным значениям при температуре отжига. Линия анализа пересекает слой (Al) на ГЗ (Zn)/(Zn). Четко видна тонкая структура монотектоидной смеси, появляющейся в процессе закалки в слоях (Al) на ГЗ и укрупнившихся объемных ламелях (Al).

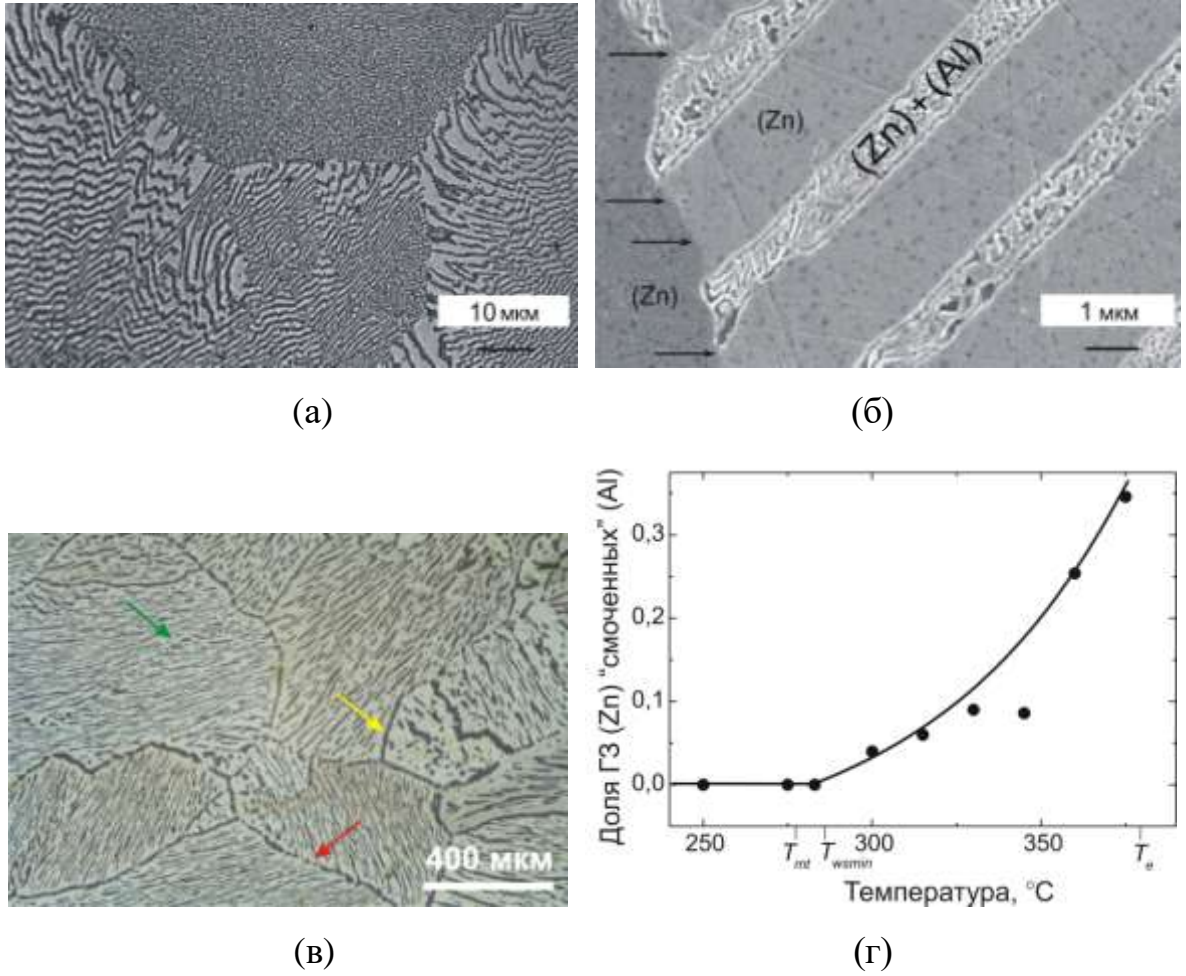
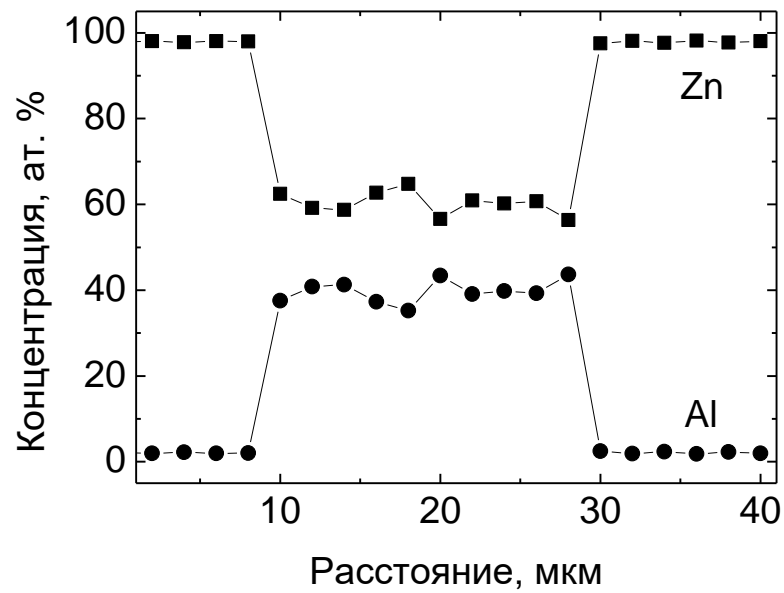
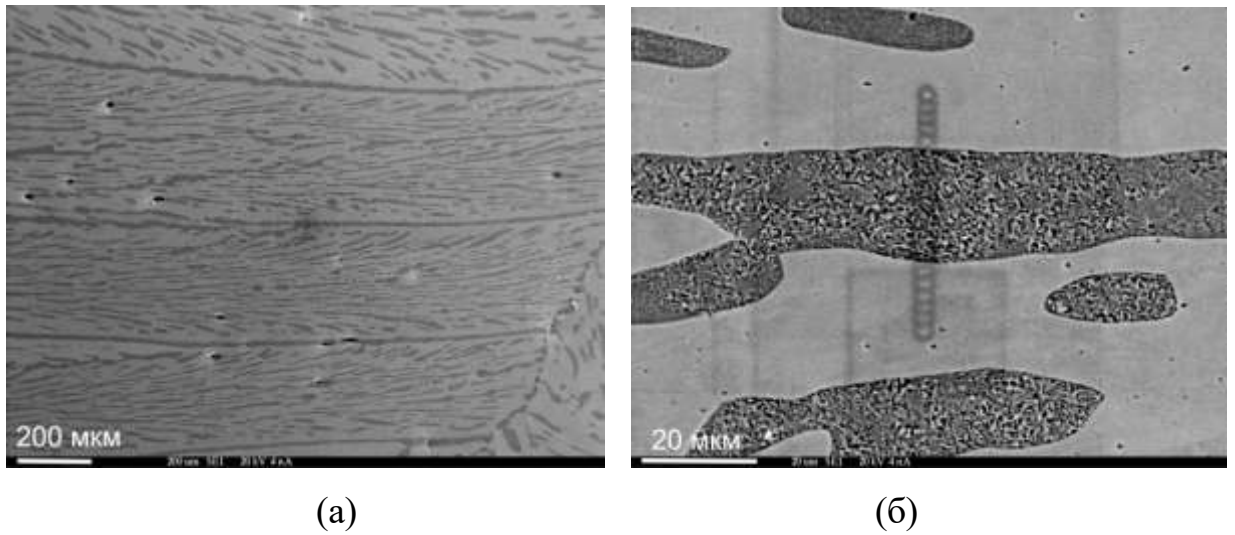


Рис. 4.18. Оптические микрофотографии сплава Zn–5 вес. % Al (а, б) после выплавки и охлаждения до комнатной температуры [83]; (в) после отжига при температуре 360°C. Желтой стрелкой показана ГЗ полностью смоченная раствором, красной – частично смоченная и зеленой – несмоченная. (г) Температурная зависимость доли смоченных ГЗ (Zn)/(Zn) раствором на основе (Al) в сплаве Zn–5 вес. % Al.  $T_{mt}$  и  $T_e$  – температуры монотектоидного и эвтектического переходов.



(b)

Рис. 4.19. (а, б) Микрофотографии образца, отожженного при 345°C в течение 2160 ч (сканирующая электронная микроскопия), (в) концентрационный профиль, определенный с помощью микрорентгеноспектрального анализа, вдоль линии, показанной на микрофотографии.

Также было замечено, что толщина слоя (Al)  $l$  параболически растет с увеличением продолжительности отжига  $t$ . Параметр  $l^2/t$  растет экспоненциально с увеличением температуры. Эти факты свидетельствуют о том, что возрастание  $l$  контролируется объемной диффузией. Энергия активации  $E = 80$  кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель  $(l^2/t)_0 \approx 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с.

Измеренное значение  $E$  для  $l^2/t$  близко к значениям  $E$  для объемной самодиффузии и диффузии примесей в Zn и примерно в 2 раза ниже, чем значение  $E$  для объемной самодиффузии и диффузии примесей в Al [50]. Это означает, что рост  $l$  контролируется объемной диффузией через твердый раствор (Zn).

#### **4.2.2. Жидкофазное смачивание на границах зерен в системах Zn–Sn и Zn–In**

Оцинковка нашла широкое применение для защиты материалов от коррозии. В последнее время для увеличения коррозионной стойкости покрытий в цинк стали добавлять некоторое количество второго компонента.

Были исследованы сплавы Zn–6 вес.% Sn и Zn–5,3 вес.% In приготовленные методом индукционного плавления в вакууме ( $P = 10^{-5}$  Па), из высокочистых материалов Zn (99,995 вес. %), Sn (99,995 вес. %) и In (99,995 вес. %). Из полученных стержней цилиндрической формы были нарезаны диски толщиной 5 мм. Затем поликристаллические образцы запаивали в кварцевые ампулы

( $P < 4 \cdot 10^{-4}$  Па) и отжигали в температурном интервале от 200 до 400°C в течение 1 часа. На Рис. 4.20 черными квадратиками и кружками отмечены температуры отжигов для сплавов. После закалки в воду микроструктуру поликристаллических образцов исследовали с помощью оптического (NEORHOT 32) и сканирующего электронного микроскопов (SEM). Исследования SEM были проведены на микроскопе Tescan Vega TS5130 MM, оборудованном LINK энергодисперсионным спектрометром производства



Oxford Instruments. СЕМ микроанализ позволил провести дополнительные исследования образцов после отжига и подтвердил, что зерна чистого цинка окружает жидкая фаза (Sn, In). Оптические микрофотографии были получены с помощью высокоразрешающей камеры Canon EOS DIGITAL REBEL XT (рис. 4.21).

Отличительной особенностью изученных систем на основе цинка является то, что в них не достигается 100 % смачивания всех ГЗ. В то же время, в сплавах на основе алюминия (Al–Zn, Al–Mg) доля смоченных ГЗ достигает 100 %, причем много ниже температуры плавления [84, 91]. Анизотропия в цинке такова, что в микроструктуре преобладают низкоэнергетические ГЗ, поэтому замена на прослойку второй жидкой фазы энергетически невыгодна. В обоих исследуемых сплавах Zn–6 вес.% Sn и Zn–5,3 вес.% In температуры 100 % –смачивания ГЗ  $T_w$  лежат выше температуры плавления цинка (рис. 4.22). Еще одной отличительной особенностью систем на основе цинка являются сами температурные зависимости доли смоченных ГЗ. Если мы опять обратимся к сплавам Al–Zn и Al–Mg, то увидим, что переход к полному смачиванию ГЗ происходит в очень узком температурном интервале от 20 до 100°C. В тоже время в сплавах Zn–6 вес.% Sn и Zn–5,3 вес.% In доля смоченных ГЗ растет постепенно, в довольно широком температурном интервале 200°C, что позволяет осуществлять контроль микроструктуры в реальных технологических условиях.

### **4.2.3. Твердофазное смачивание на границах зерен в системе Zr–Nb**

Сплавы на основе циркония используются в атомной технике для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов [92]. Наиболее широко в этих целях используются сплавы Zr – 2,5 вес. % Nb. Эти сплавы применяются и в сочетании с другими легирующими компонентами, такими как железо [93-94], олово [95], хром [96, 97], медь [98].

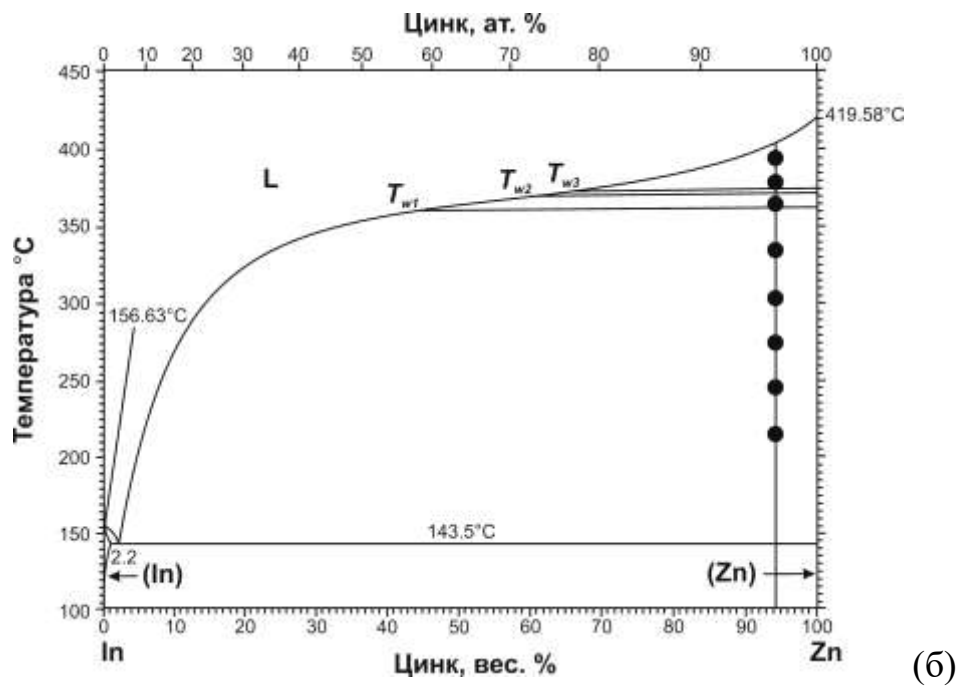
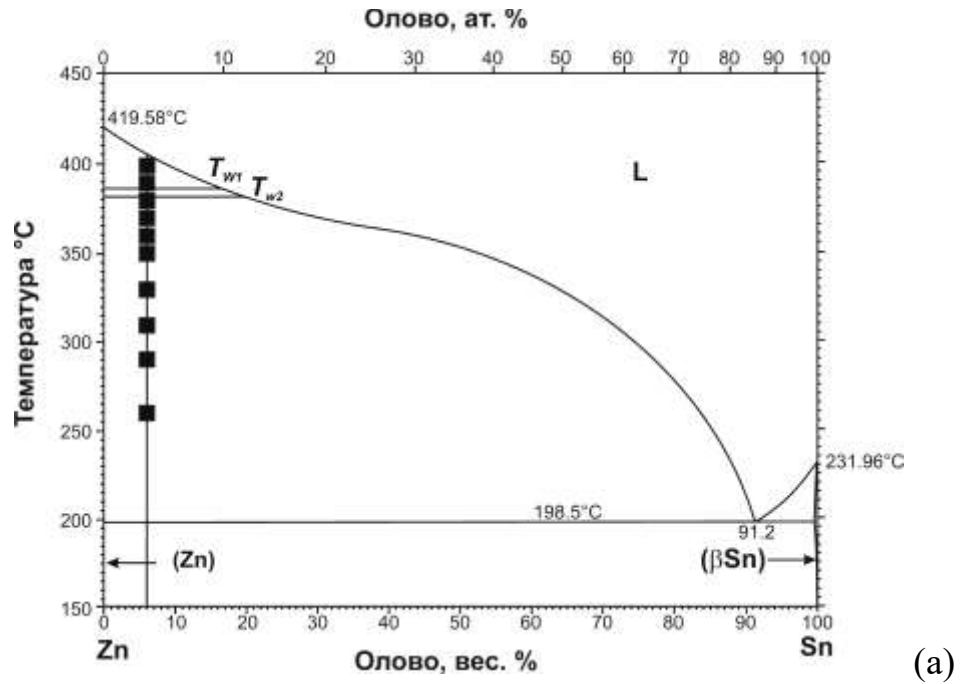


Рис. 4.20. Объемные фазовые диаграммы (а) Zn–Sn и (б) Zn–In. Приведены концентрации и температуры опытов по смачиванию ГЗ в цинке.

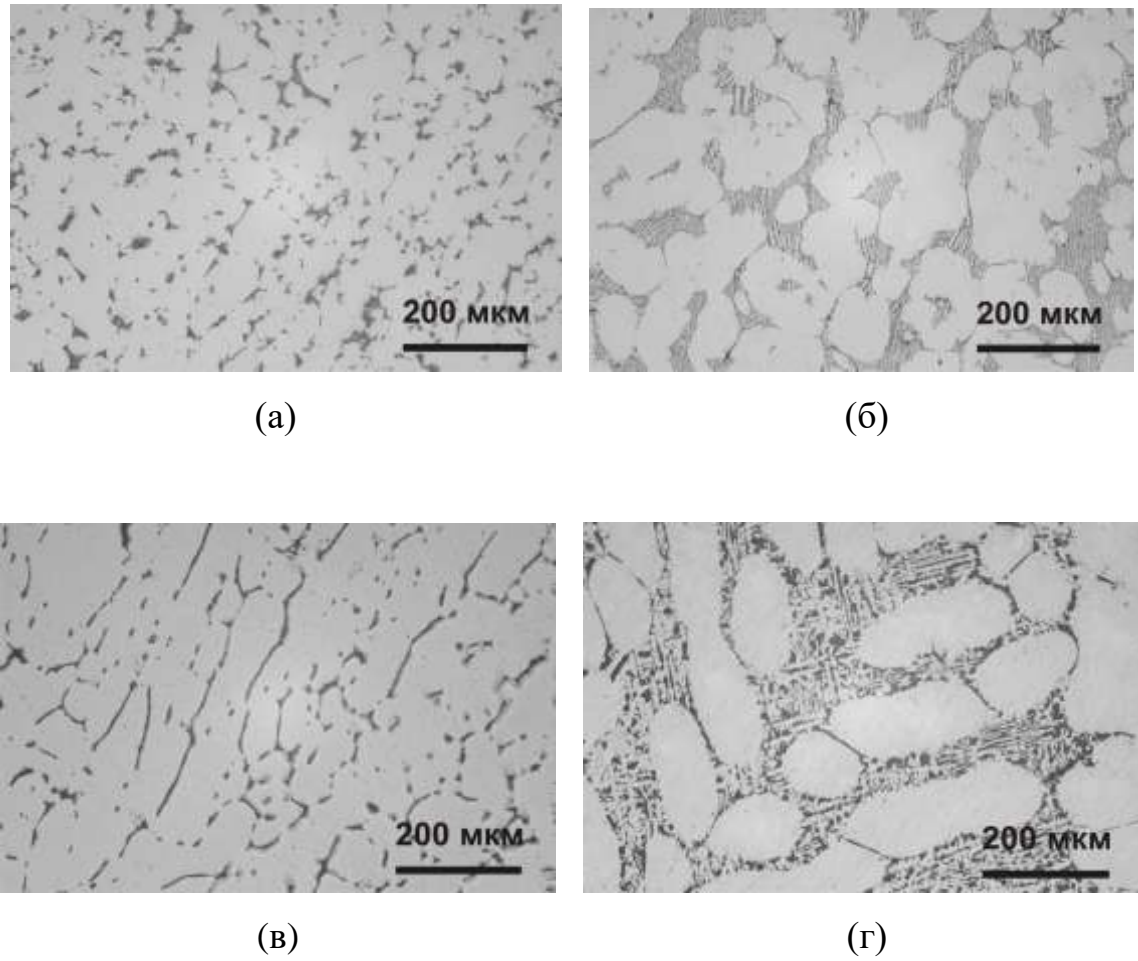
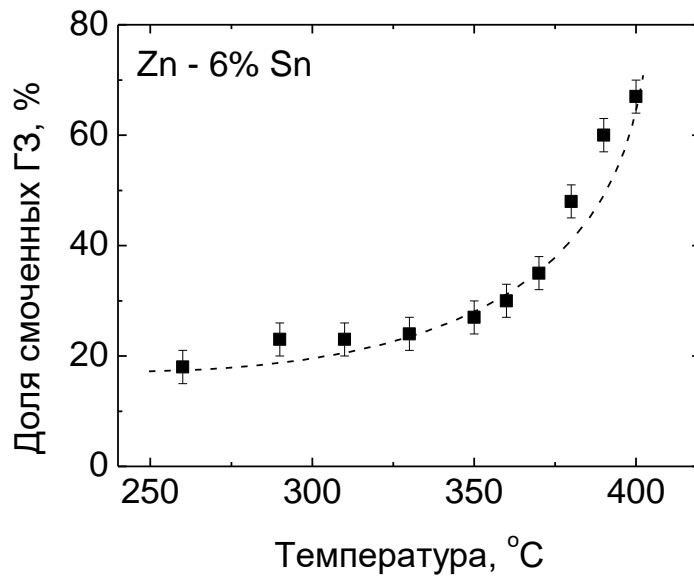
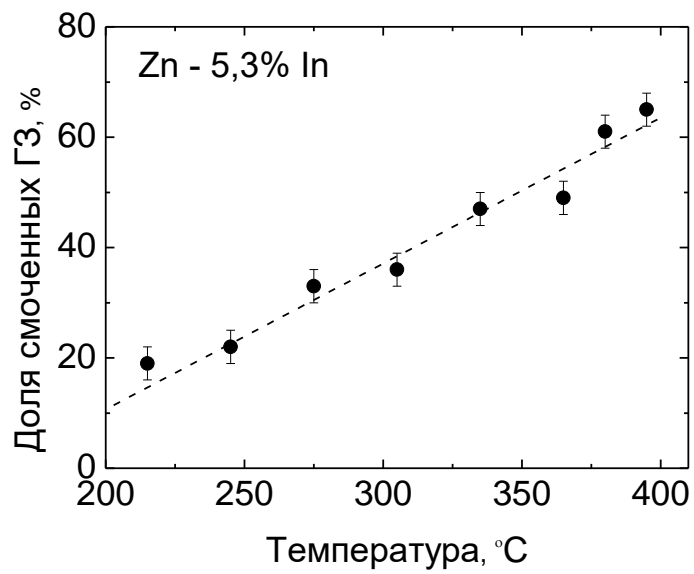


Рис. 4.21. Оптические микрофотографии поликристаллических образцов Zn-6 вес.% Sn ( $T = 290$  (а) и  $390^{\circ}\text{C}$  (б)) и Zn-5,3 вес.% In ( $T = 275$  (в) и  $395^{\circ}\text{C}$  (г)) отожженных в течение 1 часа.



(a)

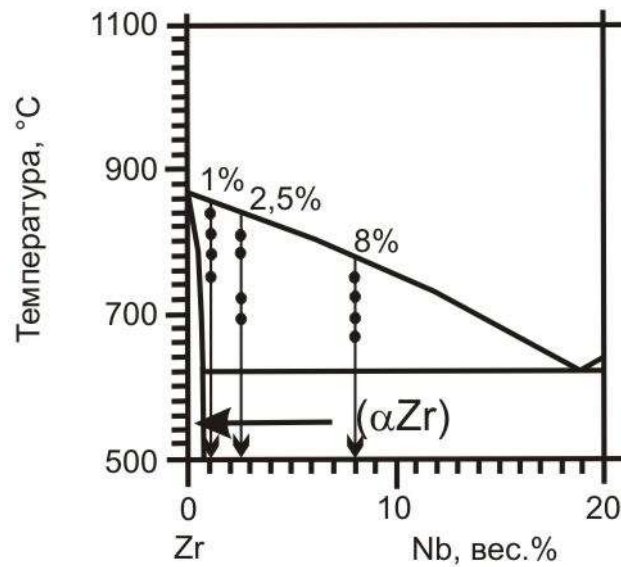
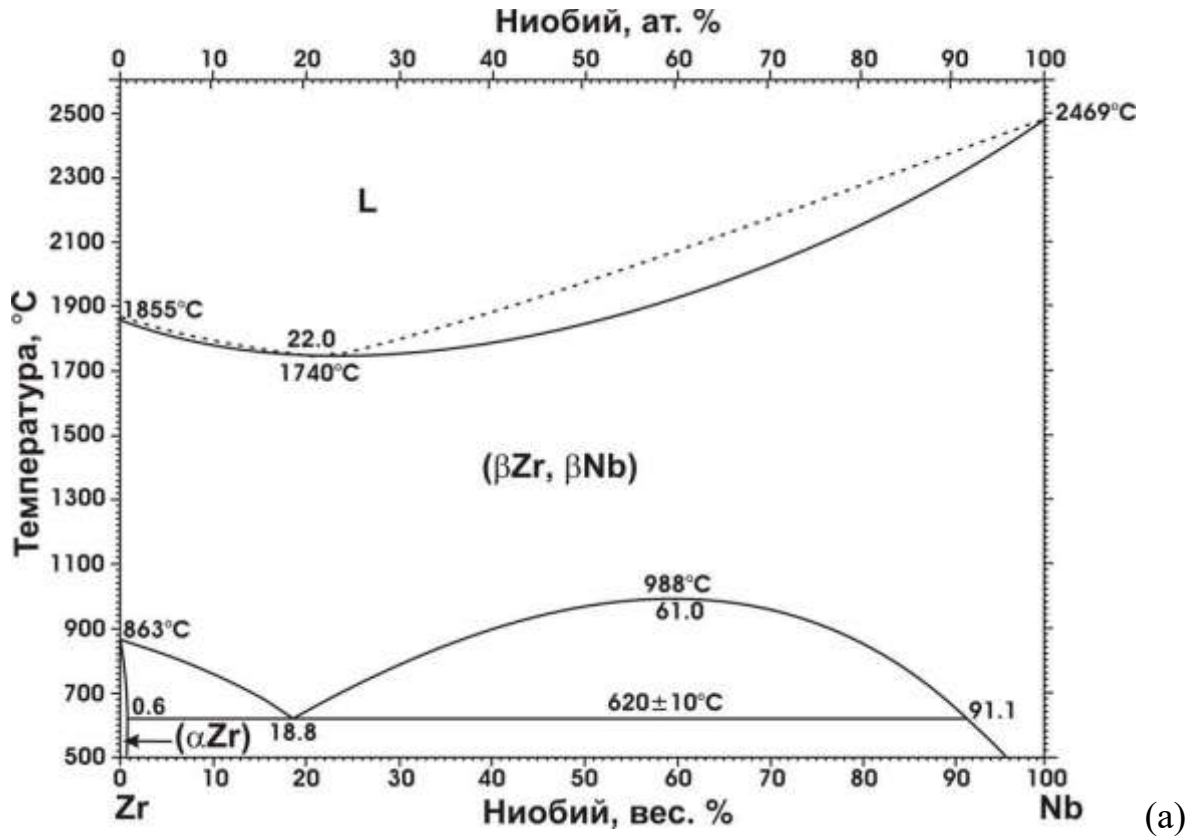


(б)

Рис. 4.22. Температурные зависимости доли смоченных ГЗ для сплавов (а) Zn–6 вес.% Sn и (б) Zn–5,3 вес.% In.

Изделия из сплавов цирконий–ниобий получают в основном с помощью механической экструзии в двухфазной области, где в равновесии находятся две твердые фазы  $\alpha$ -Zr и  $\beta$ -Zr ( $\beta$ -Nb) [99]. Механические свойства материала при деформации сильно зависят от его структуры и морфологии составляющих фаз. Свойства сплавов цирконий–ниобий во время эксплуатации определяются процессами деградации: образованием гидридов в объеме материала [100] за счет диффузии водорода через защитный слой оксидов [99]; коррозии [101], а также ползучести [102]. Все эти процессы деградации также определяются морфологией фаз, составляющих материал.

Для исследования микроструктуры были приготовлены сплавы Zr–1 вес.% Nb, Zr–2,5 вес.% Nb и Zr–8 вес.% Nb методом индукционного плавления в вакууме. Из полученных стержней были нарезаны шайбы толщиной 5 мм. Затем поликристаллические образцы запаивались в кварцевые ампулы ( $P = 4 \cdot 10^{-4}$  Па) и отжигались в двухфазной области объемной фазовой диаграммы Zr–Nb. На Рис. 4.23 представлена объемная фазовая диаграмма Zr–Nb, здесь же выделена часть фазовой диаграммы Zr–Nb, на которой кружками отмечены температуры отжигов исследуемых сплавов. После закалки в воду микроструктуру поликристаллических образцов исследовали с помощью оптического (NEOPHOT 32) и сканирующего электронного микроскопов. На Рис. 4.24 представлены оптические микрофотографии сплава Zr–1 вес.% Nb для четырех температур отжига 750°C, 780°C, 810°C и 840°C. Видно, что с увеличением температуры отжига доля смоченных ГЗ растет. По серии микрофотографий, сделанных для каждой температуры отжига, производился подсчет доли смоченных ГЗ. Результаты расчетов представлены на Рис. 4.25.  $T_{ES}$  соответствует температуре эвтектоидного превращения. Для трех исследованных сплавов Zr–1 вес.% Nb, Zr–2,5 вес.% Nb и Zr–8 вес.% Nb экстраполяцией были определены температуры  $T_{WSO} = 768^\circ\text{C}$ ,  $657^\circ\text{C}$  и  $637^\circ\text{C}$ , соответственно.  $T_{WSO}$  – это температура, при которой доля смоченных ГЗ в сплаве равна нулю. И опять же можно отметить, что как и для сплавов на основе цинка, доля смоченных ГЗ не достигает 100 %.



(б)

Рис. 4.23. (а) Объемная фазовая диаграмма Zr–Nb. (б) Часть фазовой диаграммы Zr–Nb, с черными кружками, соответствующими температурам отжига.

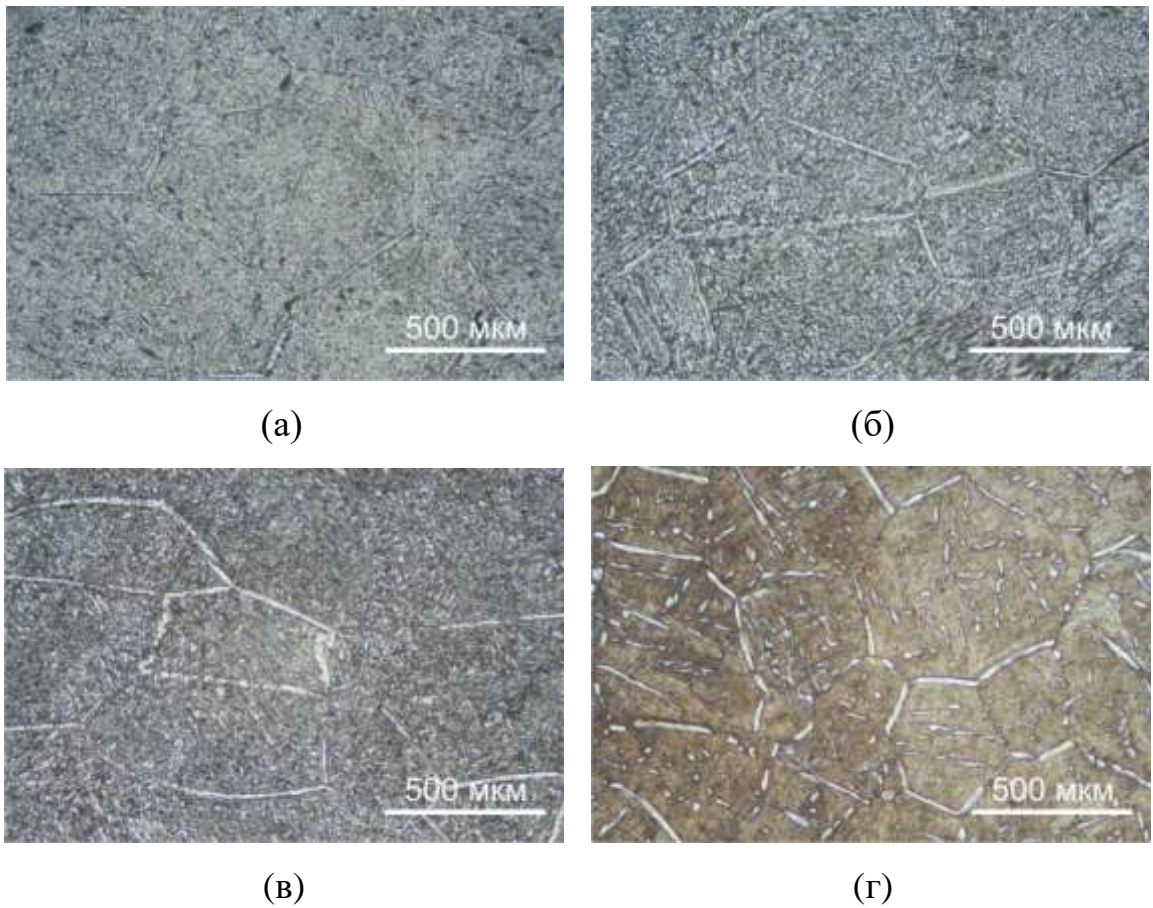


Рис. 4.24. Оптические микрофотографии поликристаллических образцов Zr-1 вес.% Nb: (а)  $T = 750^{\circ}\text{C}$ , (б)  $T = 780^{\circ}\text{C}$ , (в)  $T = 810^{\circ}\text{C}$  и (г)  $T = 840^{\circ}\text{C}$ , отжиг производился в течение 624, 573, 271 и 668 часов, соответственно.

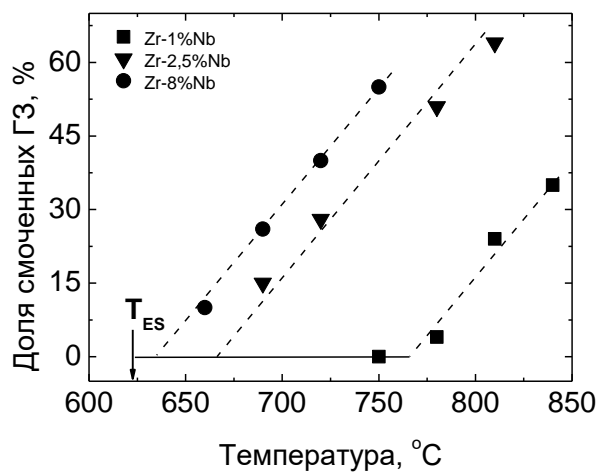


Рис. 4.25. Температурная зависимость доли смоченных ГЗ для сплавов Zr-1 вес.% Nb, Zr-2,5 вес.% Nb и Zr-8 вес.% Nb.

Мы предполагаем, что это связано с тем, что в основе сплава лежит материал с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ).

### **4.3. Фазовые переходы смачивания и ограничения на границах зерен взаимодополняют друг друга**

В книге [103] представлен прекрасный теоретический и экспериментальный обзор данных по диффузии на ГЗ. В этом обзоре упоминается работа [104], в которой исследовалась диффузия по межфазным границам в закристаллизованных эвтектических сплавах. Авторы определили, что диффузионная проницаемость по границам фаз всегда выше, чем в объеме, а во-вторых, она выше только на криволинейных участках межфазных границ. Именно благодаря ускоренной диффузии в таких участках происходит огрубление фазовых составляющих, и ухудшается термическая стабильность сплава.

Зная о том, что в цинке ограничены специальные ГЗ, мы можем объяснить почему они оказываются несмочены второй фазой. Для примера на Рис. 4.26 приведены две оптические микрофотографии сплава Zn–5 вес.% Al. На Рис. 4.26 а отмечена ГЗ ABC, а на Рис. 4.26 б отмечена ГЗ DE. Обе ГЗ относятся к специальным, т.к. разбиты на плоские участки и угол разориентации зерен лишь подтверждает особые свойства ГЗ. Угол разориентации ГЗ ABC  $58^\circ [10\bar{1}0]$ , что соответствует  $\Sigma 13$  и для ГЗ DE  $30^\circ [10\bar{1}0]$ , что соответствует  $\Sigma 15$ .

Одно из применений явления смачивания, это возможность его использования для построения диаграмм Вульфа [105].



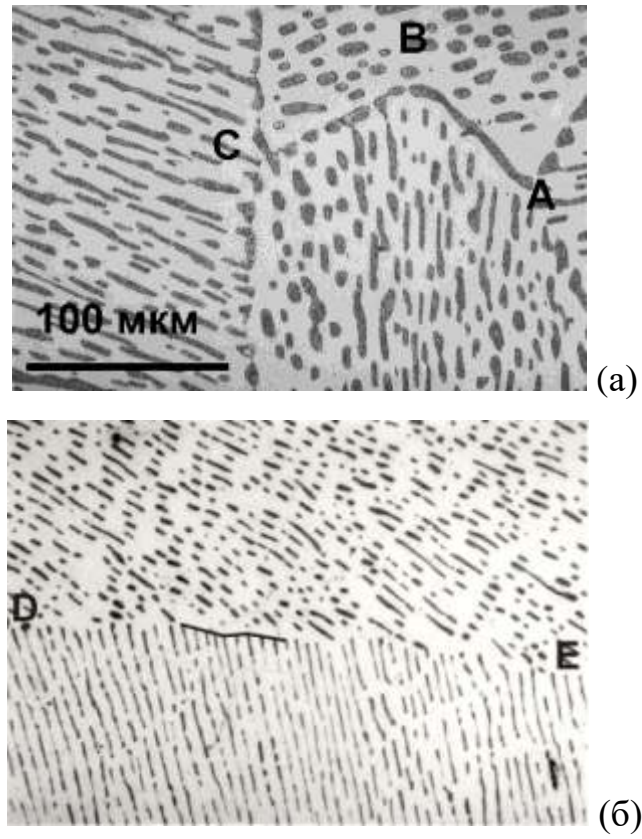


Рис. 4.26. Оптические микрофотографии оgranенных ГЗ в сплаве Zn-5 вес.% Al.

## Выводы по главе 4

1. На примере системы Zn–Al впервые показано, что ГЗ могут смачиваться не только жидкой, но и твердой фазой. Показано, что смачивание ГЗ твердой фазой также происходит в сплавах Zr–Nb, применяемых для изготовления оболочек ТВЭЛов в атомных реакторах.

2. На примере системы Al–Zn впервые показано, что зернограничный фазовый переход смачивания может быть как первого, так и второго рода. В большинстве других систем, таких как Zn–In этот переход – I рода. Измерены критические показатели для системы Zn–Al со стороны цинка, ( $\alpha = 3/2$ ), и для системы Zn–In со стороны цинка, ( $\alpha = 1/2$ ).

## Общие выводы

1. По данным систематического *in situ* исследования зернограничного фасетирования и потери огранки, получены следующие результаты:

1.1. Впервые изучено изменение формы ГЗ с ростом температуры вблизи зернограничного фазового перехода огранения – потери огранки на ГЗ  $30^\circ [10\bar{1}0]$ . Длина зернограничной фasetки падает с ростом температуры, затем фasetка исчезает при  $T_R = 673\text{ K}$  (температура потери огранки).

1.2. Это превращение обратимо: при охлаждении фasetка вновь появляется при некоторой температуре  $T_T = 668\text{ K}$  (температура огранения).

1.3. Наблюдается гистерезис перехода:  $T_R > T_T$ . Наличие гистерезиса по температуре свидетельствует о фазовом переходе I рода.

1.4. Впервые исследована кинетика исчезновения фasetки при постоянной температуре выше  $T_R$ , а также кинетика появления и роста фasetки при постоянной температуре ниже  $T_T$ .

1.5. Ориентация фasetок определяется решеткой вынужденных совпадающих узлов (РВСУ). Они лежат вдоль плотноупакованных плоскостей РВСУ. Выше  $T_R$  касательные к ограненной и неограненной частям вместе выхода ребра I рода лежат вдоль плотноупакованных плоскостей РВСУ (как фasetки ниже  $T_R$ ).

1.6. Одна и та же ГЗ, будучи ограненной, движется медленнее и с большей энергией активации, чем когда она не огранена.

1.7. Если переход огранения – потери огранки – I рода, то на ГЗ наблюдается ребро I рода между ограненной и неограненной частями.

1.8. На ГЗ наклона  $84^\circ [10\bar{1}0]$  наблюдался переход огранения – потери огранки II рода – без разрыва первой производной  $\frac{\partial y}{\partial x}$  вдоль линии на ГЗ пересекающей контакт ограненной и неограненной части.

2. Фасетирование влияет на кинетику эволюции границ:

2.1. При появлении второй грани параллельно с исчезновением первой может наблюдаться квазиаррениусовское поведение ГЗ (с нефизически высоким значением энергии активации) при одновременном стационарном движении.

2.2. Если фасеток несколько, это приводит к сложному нестационарному движению ГЗ при постоянной температуре и неаррениусовскому поведению при изменении температуры.

2.3. Разработана количественная модель движения ограниченной ГЗ, которая позволяет рассчитать подвижность индивидуальных фасеток, зная, как меняется в эксперименте их длина с ростом температуры (при стационарной миграции границы).

3. На примере системы Zn–Al впервые показано, что ГЗ могут смачиваться не только жидкой, но и твердой фазой. Показано, что смачивание ГЗ твердой фазой также происходит в сплавах Zr–Nb, применяемых для изготовления оболочек ТВЭЛов в атомных реакторах.

4. На примере системы Al–Zn впервые показано, что зернограничный фазовый переход смачивания может быть как первого, так и второго рода. В большинстве других систем, таких как Zn–In этот переход – I рода. Измерены критические показатели для системы Zn–Al со стороны цинка, ( $\alpha = 3/2$ ), и для системы Zn–In со стороны цинка, ( $\alpha = 1/2$ ).

**Публикации по теме исследования**

До 2004 года Хрущева Алена Сергеевна

1. Straumal B.B., Khruzhcheva A.S., Lopez G.A. "Wetting by solid state" grain boundary phase transition in Zn–Al alloys // *Rev. Adv. Mater. Sci.* - 2004. - V.7. - P. 13-22.
2. Straumal B.B., Semenov V.N., Khruzhcheva A.S., Watanabe T. Faceting of the  $\Sigma 3$  coincidence tilt boundary in Nb // *J. Mater. Sci.* - 2005. - V.40. - P. 871-874.
3. Straumal B.B., Rabkin E., Sursaeva V.G., Gornakova A.S. Faceting and migration of twin grain boundaries in zinc // *Zeitschrift für Metallkunde.* - 2005. - V.2. - P. 161-166.
4. Straumal B.B., Sursaeva V.G., Gornakova A.S. Influence of faceting-roughening on the triple junction migration in zinc // *Zeitschrift für Metallkunde.* - 2005. - V.96. - P. 1147-1151.
5. Страумал Б.Б., Горнакова А.С., Лопес Г. "Смачивание" границ зерен второй твердой фазой в поликристаллах Zn–Al и бикристаллах Zn раствором на основе Al // *Известия РАН. Серия Физическая.* - 2005. - Т. 69. - № 9. - С. 1312 - 1318.
6. Горнакова А.С., Сурсаева В.Г., Страумал Б.Б. Фазовые переходы смачивания на границах зерен в бикристаллах цинка. XVII Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург. – 2007. - № 2. - С. 19 - 20.
7. Горнакова А.С., Сурсаева В.Г., Страумал Б.Б. Влияние фазового перехода фасетирования на движение специальной границы наклона  $[10\bar{1}0]$  в цинке. XVII Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург. – 2007. - № 2. - С. 21 - 23.
8. Горнакова А.С., Страумал Б.Б. Зернограничный фазовый переход смачивания на границах зерен в бикристаллах цинка и его сплавах. IV

Международная школа-конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений». Тамбов. – 2007. -С. 355-358.

9. Straumal B.B., Sursaeva V.G., Gornakova A.S. Reversible transformation of the grain boundary facet into a rough-to-rough ridge in Zn // *Phil. Mag. Lett.* – 2008. - V.88. - P. 27-36.
10. Sursaeva V.G., Gornakova A.S., Yashnikov V.P., Straumal B.B. Motion of the faceted  $57^\circ [11\bar{2}0]$  tilt grain boundary in zinc // *J. Mat. Sci.* - 2008. - V.43. – P. 3860-3866.
11. Polyakov S.A., Khruzhcheva A.S., Straumal B.B., Sursaeva V.G. Grain boundary faceting phase transitions at the twin boundaries in Zn. Book of abstracts “Interfaces in advanced materials”. Chernogolovka. 2003. - P. 53.
12. Khruzhcheva A.S., Straumal B.B., Sursaeva V.G. Grain boundary wetting by liquid phase in the Zn-Al system. Book of abstracts “Interfaces in advanced materials”. Chernogolovka. – 2003. - P. 54.
13. Straumal B.B., Khruzhcheva A.S., Lopez G.A., Gust W., Mittemeijer E.M. Grain boundary wetting by a solid phase in the Zn-Al system. Book of abstracts “Interfaces in advanced materials”. Chernogolovka. – 2003. - P. 55.
14. Страумал Б.Б., Поляков С.А., Сурсаева В.Г., Хрущева А.С., Костина О.А. Фазовые переходы смачивания границ зерен в цинке твердой и жидкой фазами на основе алюминия. XIV Петербургские чтения по проблемам прочности. С.-Петербург. – 2003. - С. 50.
15. Страумал Б.Б., Поляков С.А., Сурсаева В.Г., Хрущева А.С. Фазовые переходы фасетирования на двойниковых границах в цинке. XIV Петербургские чтения по проблемам прочности. С.-Петербург. – 2003. - С. 51.
16. Страумал Б.Б., Сурсаева В.Г., Хрущева А.С. Фазовые переходы смачивания границ зерен в цинке расплавом (Al,Zn). Сборник тезисов «Прочность неоднородных структур». Москва. – 2004. - С. 59.
17. Страумал Б.Б., Сурсаева В.Г., Хрущева А.С. Фазовые переходы смачивания границ зерен в цинке расплавом на основе алюминия. Сборник

- тезисов «Фазовые превращения и прочность кристаллов». Черноголовка. – 2004. - С. 198.
18. Straumal B.B., Khruzhcheva A.S., Lopez G.A. Grain boundary phase transition “wetting by solid state” in Zn-Al system. Сборник тезисов «Фазовые превращения и прочность кристаллов». Черноголовка. – 2004. - С. 199.
  19. Страумал Б.Б., Сурсаева В.Г., Хрущева А.С. Фазовые переходы смачивания границ зерен в цинке расплавом (Al,Zn). Сборник тезисов III Международной конференции «Фазовые превращения при высоких давлениях». Черноголовка. – 2004. - [P-60].
  20. Straumal B.B., Khruzhcheva A.S., Lopez G.A. Grain boundary phase transition “wetting by solid state” in Zn-Al alloys. Сборник тезисов III Международной конференции «Фазовые превращения при высоких давлениях». Черноголовка. – 2004. - [P-61].
  21. Страумал Б.Б., Сурсаева В.Г., Горнакова А.С. Влияние фазового перехода фасетирования – потеря огранки на движение тройного стыка в цинке. Сборник тезисов XLIV Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». Вологда. - 2005. - С. 214.
  22. Страумал Б.Б., Сурсаева В.Г., Горнакова А.С. Фазовые переходы «смачивания» границ зерен в системе Zn-Al. Сборник тезисов «Третьей всероссийской школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых». Черноголовка. - 2005. - С. 52.
  23. Горнакова А.С. Исследование зернограничного фазового перехода смачивания в системе Zn-Al. Сборник тезисов «X Российской научной студенческой конференции по физике твердого тела». Томск. - 2006. - С. 38 - 40.
  24. Горнакова А.С., Сурсаева В.Г., Страумал Б.Б. Влияние фасетирования на миграцию границ зерен  $[10\bar{1}0]$  и  $[11\bar{2}0]$  в цинке. Сборник тезисов VI Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов». Черноголовка. - 2006. - С. 165.

25. Горнакова А.С., Сурсаева В.Г., Страумал Б.Б. Исследование перехода «огранка – потеря огранки» на движущейся границе зерен в цинке. Сборник тезисов «45-й Международной конференции – Актуальные проблемы прочности». Белгород. - 2006. - С. 162.
26. Горнакова А.С., Сурсаева В.Г., Страумал Б.Б. Кинетика фазового перехода потери огранки на границах зерен и в цинке. Сборник тезисов «Бернштейновские чтения». Москва. – 2006. -С. 51.
27. Горнакова А.С., Страумал Б.Б. Переходы «смачивания» второй твердой фазой на границах зерен в сплавах цинка и циркония. Сборник аннотаций докладов 5-й научно технической конференции «Молодежь в науке». Саров. – 2006. - С. 121.
28. Горнакова А.С., Страумал Б.Б., Когтенкова О.А. Фазовые переходы на границах зерен. XVII Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург. – 2007. – № 2. – С. 18.
29. Gornakova A.S., Sursaeva V.G., Straumal B.B., Shvindlerman L.S., Gottstein G. Impact of faceting on grain boundary motion in Zn. Book of abstracts of XII International conference on intergranular and interphase boundaries in materials. ИВ, Barcelona, Spain. - 2007. - P.88.



## Список литературы

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика: Статистическая механика. М: Наука, - 1982. – 476 с.
2. Gibbs J.W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, Vol. 3. Longmans, Green & Co., New York, 1928, p. 343.
3. Curie P. Development by pressure of polar electricity in hemihedral crystals with inclined faces. Bull. Soc. Min. France. – 1885. – V. 8. – 145 p.
4. Wulf G. Z. Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen // Zeitschrift für Kristallogr. – 1901. – V. 34. – P. 449-530.
5. Dinghas A. Uber einen geometrrischen Satz von Wulff für die Gleichgewichts from von Kristallen // Zeitschrift für Kristallogr. – 1944. – V. 105. – 304 p.
6. Herring C. Some theorems on the free energies of crystal surfaces // Phys. Rev. – 1951. – V. 82. – P. 87-93.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М: Наука, - 1976. – 163 с.
8. Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces // Philos. Trans. Roy. Soc. Ser. A London. – 1951. - V. 243. - P. 299-358.
9. Onsager L. Crystal statistics I A two-dimensional model with an order-disorder transition // Phys. Rev. – 1944. - V. 65. - P. 117.
10. Weeks J.K. //Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems/Ed. T. Rister. – New York: Penum Press, 1980. – P. 293.
11. Андреев А.Ф. Фазовые переходы ограничения кристаллов // ЖЭТФ. – 1981. - Т. 80. - № 5. - С. 2042-2052.
12. Pokrovsky V.L., and Talapov A.L. Ground-state, spectrum, and phase-diagram of 2-dimensional incommensurate crystals // Phys. Rev. Lett. – 1979. – V. 42. – P. 65-67.

13. Heyraud J.C., Metois J.J. Establishment of the equilibrium shape of metal crystallites on a foreign substrate – gold on graphite // *J. Cryst. Growth.* – 1980. - V. 50. - P. 571-574.
14. Heyraud J.C., Metois J.J. Equilibrium shape and temperature – lead on graphite // *Surf. Sci.* – 1983. - V. 128. - P. 334-342.
15. Avron J.E. et al. Roughening transition in the He-4 solid-superfluid interface // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. - V. 45. - P. 814-817.
16. Balibar S., Castaing E. Possible observation of the roughening transition in helium // *J. Phys. Lett.* – 1980. - V. 41. - P. L329-L332.
17. Кешишев К.О., Паршин А.Я., Бабкин А.В. Кристаллизационные волны в  $\text{He}^4$  // *ЖЭТФ.* – 1981. - Т. 80. - № 5. - С. 716-728.
18. Wolf P.E., Balibar S., Gallet F. Experimental-observation of a 3<sup>RD</sup> roughening transition on HCP He-4 // *Phys. Rev. Lett.* – 1983. - V. 51. - P. 1366-1369.
19. Wang Z., Wynblatt P. The equilibrium form of pure gold crystals // *Surf. Sci.* - 1998. - V. 398. - P. 259-266.
20. Pavlovska A., Faulian K., Bauer E. Surface roughening and surface melting in the high - temperature equilibrium shape of small Pb crystals // *Surf. Sci.* – 1989. - V. 221. - P. 233-243.
21. Cheng W.C., Wynblatt P. equilibrium form of Pb-Bi-Ni alloy crystals // *J. Cryst. Growth.* – 1997. – V.173. – P. 513-527.
22. Pavlovska A. Experimental-study of the roughening transition of the crystal-vapor interface of adamantane // *Acta crystallographica section A.* - 1979. - V. 46, P. 551-556.
23. Weeks J.K., Gilmer G.H. Dynamical Monte Carlo study of crystal growth in a solid-on-solid model Adreeva // *Chem. Phys.* – 1979. - V. 40. - P. 157.
24. Вульф Г.В. О скорости роста и растворения кристаллов // *Тр. Варшавского общества естествоисп.* - 1894-1895. - Т. 6. - В. 9. - С. 7-11.
25. Вульф Г.В. К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллических граней // *Изв. Варшавского ун-та.* – 1895. - кн. 7-9; - 1896, кн. 1, 2, - С. 1-120.

26. Straumal B.B., Shvindlerman L.S. Regions of existence of special and non-special grain boundaries // *Acta Met.* – 1985. - V. 33. - № 9. - P. 1735-1749.
27. Straumal B.B., Polyakov S.A., Bischoff E., Gust W., Mittemeijer E.J. Faceting of  $\Sigma 3$  and  $\Sigma 9$  grain boundaries in copper // *Interface Sci.* – 2001. - V. 9. - № 3-4. - P. 287-292.
28. Maksimova E.L., Shvindlerman L.S., Straumal B.B. Transformation of  $\Sigma 17$  special tilt boundaries to general boundaries in tin // *Ibid.* – 1988. - V. 36. - № 6. - P. 1573-1583.
29. Зисман А.А., Рыбин В.В. Об оценке величины максимальной обратной плотности общих узлов в модели специальных границ зерен // *Поверхность. Физика, химия, механика.* – 1982. - № 7. - С. 87-90.
30. Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Semenov V.N., Watanabe T. Pokrovsky-Talapov Critical Behavior and Rough-to-Rough Ridges of the  $\Sigma 3$  Coincidence Tilt Boundary in Mo // *Phys. Rev. Let.* – 2004. - V. 92. - № 19. – P. 196101-1 -196101-4.
31. Straumal B.B., Gornakova A.S., Semenov V.N., Watanabe T. Faceting of the  $\Sigma 3$  coincidence tilt boundary in Nb // *Mater. Sci.* – 2005. - V. 40. - P. 871-874.
32. Barg Al., Rabkin E., and Gust W. Faceting transformation and energy of a sigma-3 grain-boundary in silver // *Acta metall. mater.* – 1995. – V. 43. – P. 4067-4074.
33. Pegel B. Stacking faults on [110] planes in b.c.c. lattice // *Phys. stat. sol.* – 1968. – V. 28. – P. 603.
34. Schober T. and Warrington D. Extraneous grain boundary dislocations in high angle-(110) twist boundaries in gold // *Phys. stat. sol. A.* – 1971. – V. 6. – P. 103.
35. Lee S.B., Yoon D.Y., and Henry M.F. Coherent gamma precipitates at singular and rough grain boundaries in a model Ni-base superalloy // *Metall. Mater. Trans.* – 2003. –V. 34A. – P. 1433-1437.
36. Sukhomlin G.D., and Andreeva A.V. Particular properties of sigma=3N boundaries in FCC polycrystals. 1. Crystallographical parameters and grain-boundary faceting during annealing // *Phys. Stat. Sol. A.* – 1983. – V. 78. – P. 333-341.

37. Wang Z.-J., Tsurekawa S., Ikeda K., Sekiguchi T., and Watanabe T. Relationship between electrical activity and grain boundary structural configuration in polycrystalline silicon // *Interface Sci.* – 1999. – V.7. – P. 197-205.
38. Rottman C., Wortis M., Heyraud J.C., and Métois J.J. Equilibrium shapes of small lead crystals – observation of Pokrovsky-Talapov critical-behavior // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 52. – P. 1009-1012.
39. Surnev S., Arenhold K., Coenen P., Voigtlander B., Bonzel H.P., and Wynblatt P. Scanning tunneling microscopy of equilibrium crystal shapes // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1998. – V. 16. – P. 10591065.
40. Arenhold K., Surnev S., Coenen P., Bonzel H.P., and Wynblatt P. Scanning tunneling microscopy of equilibrium crystal shape of Pb particles: test of universality // *Surf. Sci.* – 1998. – V. 417. – P. L1160-L1165.
41. Arenhold K., Surnev S., Bonzel H.P., and Wynblatt P. Step energetics of Pb(111) vicinal surfaces from facet shape // *Surf. Sci.* – 1999. – V. 424. – P. 271-277.
42. Bonzel H.P., Emundts A. Absolute values of surface and step free energies from equilibrium crystal shapes // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – P. 5804-5807.
43. Carmi Y., Lipson S.G., and Polturak E. Critical-behavior of vicinal surfaces of He-4 // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 36. – P. 1894-1898.
44. Hsieh T.E., Balluffi R.W. Observations of roughening/de-faceting phase transitions in grain boundaries // *Acta Metall.* – 1989. - V. 37. - № 8. - P. 2133 – 2139.
45. Clarebrough L.M., Forwood C.T. The properties of the near  $\Sigma 9$  grain boundary. II. Identification by image matching of DSC Burgers vectors // *Ibid.* – 1980. - V. 59. - № 1. - P. 263 – 270.
46. Forwood C.T., Clarebrough L.M. Dissociation of asymmetric  $\Sigma 9$ ,  $\Sigma 27a$  and  $\Sigma 81d \langle 110 \rangle$  tilt boundaries // *Acta Met.* – 1984. - V. 32. - P. 757 – 771.
47. Merkle K.L., Wolf D. Low-energy configurations of symmetric and asymmetric tilt grain boundaries // *Phil. Mag. A.* – 1992. - V. 65. - P. 513 – 530.

48. Kirch D.M., Zhao B., Molodov D.A., Gottstein G. Faceting of low angle  $\langle 100 \rangle$  tilt grain boundaries in aluminum. // *Scripta mater.* – 2007. – V. 56. – P. 939-942.
49. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания // *Соросовский образовательный журнал.* – 1999. - № 7 - С. 98-102.
50. Ikeuye K.K., Smith C.S. Studies of interface energies in some aluminium and copper alloys // *Trans. Am. Inst. Met. Engrs.* – 1949. - V. 185. - № 10. - P. 762-768.
51. Rogerson J.H., Borland J.C. Effect of the shapes of intergranular liquid on the hot cracking of welds and castings // *Trans. Am. Inst. Met. Engrs.* – 1963. - V. 227. - № 1. - P. 2-7.
52. Takashima M., Wynblatt P. and Adams B.L. Correlation of grain boundary character with wetting behavior // *Interface Sci.* – 2000. - V. 8. - P. 351-361.
53. Rabkin E., Snapiro I. Wetting of the low-angle grain boundaries // *Acta mater.* – 2000. - V. 48. - P. 4463-4469.
54. Cahn J.W. Wetting transitions on surface // *J. Chem. Phys.* – 1977. - V. 66. - P. 3667-3679.
55. Dietrich S. in: "Phase Transitions and Critical Phenomena", edited by C. Domb and J. H. Lebowitz. London: Academic Press, 1988. - V. 12. - P. 1-218.
56. Straumal B.B., Gust W., Molodov D. Wetting transition on the grain boundaries in Al contacting with Sn-rich melt // *Interface Sci.* – 1995. - V. 3. - P. 127-132.
57. Straumal B.B., Gust W., Watanabe T. Tie lines of the grain boundary wetting phase transition in the Zn-rich part of the Zn–Sn phase diagram // *Mater. Sci. Forum.* – 1999. - V. 294/296. - P. 411-414.
58. Straumal B.B., Gust W., Molodov D. Tie lines of the grain boundary wetting phase transition in the Al–Sn system // *J. Phase Equilibria.* – 1994 - V. 15. - P. 386-391.
59. Straumal B.B., Gust W., Muschik T., Predel B. The wetting transition in high and low energy grain boundaries in the Cu(In) system // *Acta Met.* – 1992. - V. 40. - № 5. - P. 939-945.

60. Straumal B.B., Gornakova A.S., Sursaeva V.G., Kogtenkova O.A., Protasova S.G., Baretzky B. Continuous and discontinuous grain boundary wetting in the Zn-Al system // *Phys. Rev. B.* – 2008. - in press
61. Петелин А.Л. Модель роста жидкометаллических каналов по границам зерен в металлах // *Физика и химия обработки материалов.* – 2003. - № 2. - С. 21-23.
62. Петелин А.Л., Апыхтина И.В., Гулевский С.А., Раков С.А. Взаимодействие металлических расплавов и твердых металлов // *Технология металлов.* – 2004. - № 8. - С. 2-6.
63. Петелин А.Л., Апыхтина И.В., Бокштейн Б.С., Раков С.А., Родин А.О. Образование и рост канавок жидкометаллического травления по границам зерен в металлах // *Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2005. - № 5. - С. 53-57.
64. Гляйтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. – пер. с англ. М.: Мир, - 1975. - 376 с.
65. Rut B.B., Hu H. Effect of driving force on the migration of high-angle tilt grain boundaries in aluminium bicrystals // *Trans. of AIME.* – 1969. - V. 245. - № 7. - P. 1577–1585.
66. Sun R.S., Bauer C.L. Tilt boundary migration in NaCl bicrystals // *Acta Met.* – 1970. - V. 18. - № 6. - P. 639–647.
67. Сурсаева В.Г., Протасова С.Г., Круц С.Л. Получение и изучение би- и трикристаллов цинка. В: «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», под ред. А.И. Медовой, Е.В. Полянский. ВНИИСИМС, Александров. – 1997. - С. 143-154.
68. Protasova S.G., Sursaeva V.G. Triple junction effect on the grain growth in nanostructured materials // *Interface Sci.* – 2001. – V. 9. - P. 307–311.
69. Protasova S.G., Sursaeva V.G., Molodov D.A., Gottstein G., Shvindlerman L.S. Triple junction motion in aluminum tricrystals // *Acta Mater.* – 2001. – V. 49. - P. 2519–2525.

70. Аристов В.А., Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С. Взаимодействие движущейся границы зерен в металлах // ФММ. – 1978. - Т. 45. - № 5. - С. 997-1011.
71. Аристов В.А. Движение больше угловых границ наклона в алюминии. Кандидатская диссертация. М.: 1978.
72. Сквайрс Дж. Практическая физика. – пер. с англ. М: Мир, - 1971. - 246 с.
73. Watson G.M., Gibbs D., Song S., Sandy A.R., Mochril S.G., Zener D.M. Faceting and reconstruction of stepped Au (111) // Phys. Rev. B. – 1995. –V. 52. - P. 12329-12344.
74. Lee S.B., Yoon D.Y., Henry M.B. Abnormal grain growth and grain boundary faceting in a model Ni-base // Acta mater. – 2000. –V. 48. - P. 3071-3080.
75. Gottstein G., Shvindlerman L.S. Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications. CRC Press, Boca Raton, Fl, - 1999. – 385 p.
76. Taylor J.E. II-Mean curvature and weighted mean curvature // Acta Metall. Mater. – 1992. – V. 40. - P. 1475-1485.
77. Mullins W.W. 2-dimensional motion of idealized grain boundaries // J. Appl. Phys. – 1956. – V. 27. –P. 900.
78. Mendeleev M.I., Srolovitz D.J., Shvindlerman L.S., G. Gottstein G. Interface mobility under different driving forces // J. Mater. Research. – 2002. – V. 17. – P. 234-245.
79. Сурсаева В.Г., Андреева А.В., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Подвижность границы наклона  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  в цинке // ФММ. – 1976. – Т. 41. - № 5. – С. 1013-1018.
80. Straumal V.B., Sursaeva V.G., Gornakova A.S. Influence of faceting-roughening on triple junction migration in zinc // Zeitschrift für Metallkunde. - 2005. - V.96. - P. 1147-1151.
81. Bruggeman G.A., Bishop G.H., Hartt W.H. The Nature and Behaviour of Grain Boundaries; ed. by Hsun Hu. Plenum, New York, London, 1972.

82. Straumal V.B., Shvindlerman L.S. Regions of existence of special and non-special grain-boundaries // *Acta Metal.* – 1985. - V. 33. - P. 1735-1749.
83. Страумал Б.Б., Горнакова А.С., Лопес Г. «Смачивание» границ зерен второй твердой фазой в поликристаллах Zn–Al и бикристаллах Zn раствором на основе Al // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2005. - Т. 69. - № 9. - С. 1312–1318.
84. Straumal V.B., Kogtenkova O.A., Zieba P. Wetting transition of grain boundary triple junctions // *Acta mat.* – 2008. – V. 56. – P. 925-933.
85. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. - М.: Металлургия, 1980. – 291 с.
86. Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Петелин А.Л., Швиндлерман Л.С. Диффузия цинка по одиночным границам кручения в алюминии // *Металлофизика.* – 1980. - Т. 2. - № 4. - С. 83-88.
87. Аристов В.Ю., Конецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Эффект отрыва адсорбции на внутренних границах раздела. В кн.: *Научные основы материаловедения.* - М.: Наука, 1981. - С. 84-115.
88. Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С. Диффузия цинка по границам наклона  $\langle 100 \rangle$  в алюминии // *ФТТ.* - 1977. - Т. 19. - № 12. - С. 3511-3516.
89. Massalski T.V. et al. (editors). *Binary Alloy Phase Diagrams.* Materials Park, Ohio: ASM International, 1993. - P. 3534.
90. Pandit R., Schick M. and Wortis M. Systematics of multilayer adsorption phenomena on attractive substrates // *Phys. Rev. B.* – 1982. - V. 26. – P. 5112-5140.
91. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен; под ред. Суворова Э.В. - М: Наука, 2003. – 327 с.
92. Бескоровайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. *Конструкционные материалы ядерных реакторов.* М.: Энергоатомиздат, 1995. - 704 с.



93. Hyun-Gil Kim, Jeong-Yong Park, Yong-Hwan Jeong. Phase boundary of the Zr-rich region in commercial grade Zr–Nb alloys // *J. Nucl. Mater.* – 2005. – V. 345. – P. 140-150.
94. Ramos C., Saragovi C., Granovsky M.S. Some new experimental results on the Zr–Nb–Fe system // *J. Nucl. Mater.* – 2007. – V. 366. – P. 198-205.
95. Chakravartty J.K., Kapoor R., Banerjee S., Y.V.R.K. Prasad. Characterization of hot deformation behaviour of Zr–1Nb–1Sn alloy // *J. Nucl. Mater.* – 2007. – V. 362. – P. 75-86.
96. González R.O., Gribaudo L.M. Analysis of controversial zones of the Zr–Cr equilibrium diagram // *J. Nucl. Mater.* – 2005. – V. 342. – P. 14-19.
97. Jong Hyuk Baek, Yong Hwan Jeong. Steam oxidation of Zr–1.5Nb–0.4Sn–0.2Fe–0.1Cr and Zircaloy-4 at 900–1000°C // *J. Nucl. Mater.* – 2007. – V. 361. – P. 30-40.
98. Hyun-Gil Kim, Yang-Hoon Kim, Byoung-Kwon Choi, Yong-Hwan Jeong. Effect of alloying elements (Cu, Fe, and Nb) on the creep properties of Zr alloys // *J. Nucl. Mater.* – 2006. – V. 359. – P. 268-273.
99. Nam C., Lin J., Li H., Szpunar J.A., Holt R. Effect of tube fabrication variables on the oxidation of experimental Zr–2.5Nb tubes // *J. Nucl. Mater.* – 2006. – V. 353. – P. 135-145.
100. SungSoo Kim. The texture dependence of  $K_{IH}$  in Zr–2.5Nb pressure tube materials // *J. Nucl. Mater.* – 2006. – V. 349. – P. 83-95.
101. Jeong-Yong Park, Byung-Kwon Choi, Seung Jo Yoo, Yong Hwan Jeong. Corrosion behaviour and oxide properties of Zr–1.1wt%Nb–0.05wt%Cu alloy // *J. Nucl. Mater.* – 2007. – V. 366. – P. 59-68.
102. YoungSuk Kim, KyungSoo Im, YongMoo Cheong and SangBok Ahn. Effect of microstructural evolution on in-reactor creep of Zr–2.5Nb tubes // *J. Nucl. Mater.* – 2006. – V. 346. – P. 120-130.
103. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. - М: Металлургия, 1986. - 224 с.

104. Бокштейн Б.С., Василенок Л.Б., Губарева М.А., Кишкин С.Т., Мороз Л.М., Сорокина Л.П. – ФММ. – 1977. - Т. 44. – В. 2. – С. 440.

105. Kogtenkova O.A., Straumal B.B., Protasova S.G., Tsurekawa S., Watanabe T. The influence of misorientation deviation on the faceting of  $\Sigma 3$  grain boundaries in aluminium // Zeitschrift für Metallkunde. – 2005. - V. 2. - P. 216-219.