

Российская Академия Наук
Институт физики твердого тела

ПРОТАСОВА Светлана Георгиевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ
ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ В
АЛЮМИНИИ

Специальность 01.04.07. – физика конденсированного состояния

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д-р физ. – мат. наук
Швиндлерман Лазарь Симхович

Черноголовка – 2003

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Основные представления о миграции границ зерен, тройных стыков и росте зерен в поликристаллах.....	7
1.1. Движение одиночных границ зерен.....	7
1.1.1. Современная геометрическая теория структуры внутренних границ раздела.....	8
1.1.2. Метод исследования миграции одиночных границ зерен.....	10
1.1.3. Влияние ориентации зерен на движение межзеренных границ. Компенсационный эффект при движении границ зерен.....	12
1.1.4. Примесное торможение границ зерен.....	17
1.1.5. Влияние давления на миграцию границ зерен.....	21
1.2. Движение одиночных тройных стыков.....	23
1.2.1. Теоретические представления о структуре и свойствах тройных стыков.....	23
а) Структурные особенности тройных стыков.....	23
б) Кинетика и термодинамика тройных стыков.....	29
1.2.2. Экспериментальные исследования строения и свойств тройных стыков и результаты компьютерного моделирования.....	33
1.3. Рост зерен в двумерных системах.....	42
1.3.1. Уравнение движения в модели одинаковых границ.....	42
1.3.2. Соотношение фон Нойманна - Маллинза.....	44
1.3.3. Нормальный рост зерен.....	47
1.3.4. Учет тормозящего влияния тройных стыков в уравнении фон Нойманна - Маллинза.....	48
1.4. Постановка задачи.....	56
Глава 2. Методика и проведение экспериментов.....	59
2.1. Введение.....	59
2.2. Приготовление образцов.....	60
2.2.1. Получение трикристаллов с тройным стыком.....	60
а) Получение монокристаллических затравок и выращивание плоских монокристаллов.....	63
б) Получение бикристаллических затравок и выращивание плоских бикристаллов с границей наклона, идущей вдоль направления роста.....	66
в) Приготовление затравок и выращивание плоских трикристаллов. Получение тройных стыков.....	66
г) Определение ориентации и разориентации кристаллов.....	71
2.2.2. Приготовление образцов с бамбуковой структурой.....	75
2.2.3. Получение образцов с паркетной структурой.....	78

а) Получение 2-D алюминиевых фольг	78
б) Получение 2-D алюминиевых пластин.....	78
2.3. Изучение влияние температуры на движение индивидуальных тройных стыков и рост зерен в поликристаллах.....	79
2.3.1. Изучение движения индивидуальных тройных стыков	79
а) Метод последовательных измерений скорости без визуального слежения за смещением тройного стыка	79
б) Непрерывный метод слежения за движением тройного стыка.....	79
в) Фиксация формы тройного стыка и определение величины σ_3/σ	87
2.3.2. Влияние температуры на рост зерен в поликристаллах	94
2.4. Изучение влияние давления.....	95
2.4.1. Тройной стык.....	97
2.4.2. Фольги.....	97
2.5. Погрешности измерений.....	97
2.5.1. Чувствительность и точность метода непрерывного наблюдения за смещением тройного стыка.....	97
2.5.2. Измерение температуры.....	99
Глава 3. Исследование движения индивидуальных тройных стыков в алюминии.....	100
3.1. Влияние температуры на подвижность индивидуальных тройных стыков в алюминии.....	100
а) Исследование температурных зависимостей подвижности тройных стыков $\langle 111 \rangle$	102
б) Исследование температурных зависимостей подвижности тройных стыков $\langle 100 \rangle$	109
в) Исследование температурных зависимостей подвижности тройных стыков $\langle 110 \rangle$	118
г) Компенсационный эффект.....	122
д) Анализ полученных результатов с точки зрения механизма движения тройных стыков.....	126
3.2. Влияние давления на подвижность индивидуальных тройных стыков в алюминии.....	130
а) Экспериментальные результаты исследования температурных и барических зависимостей миграции одиночного тройного стыка $\langle 100 \rangle$ в алюминии.....	130
Глава 4. Влияние температуры и давления на рост зерен в поликристаллах алюминия.....	137
4.1. Влияние температуры на рост зерен в поликристаллах алюминия.....	137
а) Рост зерен в одномерных и двумерных поликристаллах алюминия.....	137
б) Влияние начальной кристаллографической структуры	

образца на рост зерен в двумерных поликристаллах.....	141
в) Влияние размерного эффекта на рост зерен в поликристаллах.....	147
4.2. Влияние высокого гидростатического давления на рост зерен в поликристаллах алюминия.....	152
а) Влияние давления на рост зерен в двумерных алюминиевых фольгах.....	153
б) Влияние давления на долю малоугловых границ при росте зерен в двумерных алюминиевых фольгах.....	156
Выводы.....	161
Литература.....	163

Введение

Большинство металлических материалов, применяемых в технике, имеют поликристаллическую структуру. Их свойства – механические, оптические, магнитные – во многом определяются особенностями зеренной структуры, формирующейся в ходе термомеханической обработки. Рост зерен является последним в ряду процессов формирования структуры. Несмотря на огромную практическую важность и большой объем данных, теоретически этот процесс изучен слабо ввиду сложности коллективного движения взаимодействующих между собой границ зерен и тройных стыков. Лучше всего изучены закономерности изменения со временем среднего размера зерна [1–3]. Эта характеристика определяет такие практически важные свойства материалов как прочность, хрупкость, пластичность, коррозионная стойкость [4–8]. Широко изучаются функция распределения зерен по размерам [9], формирование текстур рекристаллизации [10–12], влияние на ход процесса предварительной обработки и других факторов.

При определенных условиях сильно различающиеся между собой материалы демонстрируют универсальное поведение – так называемый *нормальный рост зерен*. Речь идет о едином степенном законе роста среднего размера зерна, сходных между собой и независимых от времени распределениях зерен по относительным размерам и о других характеристиках поликристалла. Данный процесс имеет место как в двумерных¹, так и в трехмерных поликристаллах. Однако в последнее время важное место в изучении *нормального роста зерен* заняли именно двумерные поликристаллические объекты. Это связано с более простым строением двумерных поликристаллов по сравнению с трехмерными:

¹«Двумерными» принято называть поликристаллы, толщина которых много меньше среднего размера зерна в образце. Зерна в подобных структурах прорастают насквозь.

возможностью непосредственного наблюдения за эволюцией зеренного ансамбля, а так же с широким применением данных объектов в технике: трансформаторные пластины, тонкие слои в приборах микроэлектроники, тонкопленочные покрытия. Поэтому исследование закономерностей двумерного роста зерен нельзя рассматривать как чисто теоретическую и геометрическую абстракцию.

Процесс роста зерен происходит путем движения границ зерен и тройных стыков. Границы зерен и тройные стыки являются важнейшими элементами структуры поликристалла. В то время как границы зерен давно и серьезно изучаются [13–18], тройные стыки лишь в самое последнее время стали осознаваться как особые линейные дефекты кристалла с присущей им структурой, термодинамическими и кинетическими свойствами, определяющие во многих случаях процессы в поликристаллических материалах. Первые результаты исследования движения индивидуальных тройных стыков [19, 20] показали как сильно они могут влиять на процессы роста зерен в поликристаллах.

Глава 1. Основные представления о миграции границ зерен, тройных стыков и росте зерен в поликристаллах

1.1. Движение одиночных границ зерен

Способность границ зерен двигаться лежит в основе процессов рекристаллизации и роста зерен, позволяющих изменять и контролировать зеренную структуру материала. Необходимости систематического изучения движения различных границ зерен не было бы, если бы все границы в поликристалле обладали одинаковыми свойствами. Однако, формирование отчетливых кристаллографических текстур при рекристаллизации ясно показывает, что свойства границ, в особенности их кинетические свойства, сильно зависят от их структуры, т.е. кристаллографических параметров и химического состава межзеренной области. Возможность контроля за формированием микроструктуры материала в процессе рекристаллизации обязательно предполагает понимание механизма движения границ зерен и их взаимодействия с примесями. Очевидно, что такого рода информацию невозможно получить из экспериментов на поликристаллах, позволяющих измерять лишь подвижность границ зерен, усредненную по всему поликристаллическому ансамблю. Надежные данные по миграции межзеренных границ и связи подвижности границ с особенностями их структуры можно получить только из измерений на бикристаллических образцах с одиночными, кристаллографически точно аттестованными границами зерен.

Несмотря на многочисленные исследования и большое количество статей, наиболее интересными аспектами процесса миграции границ по-прежнему являются его механизм, связь подвижности границ с их структурой, влияние температуры, давления, примесей.

1.1.1. Современная геометрическая теория структуры внутренних границ раздела

Современные представления о структуре границы зерен в значительной мере инициированы классической работой Кронберга и Уилсона [21], в которой впервые было показано, что при определенных углах разориентации решеток, образующих границу зерен, часть узлов одной из них может совпадать с положениями узлов другой кристаллической решетки. При этом граница, совпадающая с плоскостью, содержащей совпадающие узлы, будет обладать некоторой упорядоченной периодической структурой. Такая граница называется специальной и обладает особыми свойствами, отличающими ее от других границ. В настоящее время это положение геометрической концепции Кронберга и Уилсона подтверждено многочисленными экспериментами, проведенными на одиночных границах в широком интервале углов разориентации зерен [15–18]. В геометрической теории специальные границы описываются с помощью решетки совпадающих узлов (PCY), а также с помощью так называемой полной решетки наложений (ПРН) и решетки зернограницных сдвигов (PЗC) [22].

Пусть бикристалл образован двумя кристаллическими решетками L_1 и L_2 , развернутыми на угол φ . При некоторых значениях φ (называемых специальными) часть узлов двух решеток будет совпадать. Степень упорядоченности границы в модели PCY принято обозначать величиной, обратной объемной доле совпадающих узлов Σ . Чем меньше величина Σ , равная отношению объема ячейки PCY к атомному объему, тем выше упорядоченность соответствующей границы. Специальные границы обладают более низким поверхностным натяжением [23], низкой энергией активации миграции [24, 25], высокими активационными параметрами (энергия активации, энтропия активации, активационный объём) зернограницной диффузии [26, 27].

Физически величина Σ имеет некоторый верхний предел, до которого сохраняется реальное отличие свойств соответствующей специальной границы от границ общего типа. Величина этого предела зависит, по видимому, от температуры проведения эксперимента, характеристик исследуемого вещества и т.д.

Если рассмотреть наложение двух взаимопроникающих решеток L_1 и L_2 , развернутых на некоторый специальный угол φ , то окажется, что узлы этих решеток образуют характерный узор. Одну из решеток можно сместить по отношению к другой таким образом, что этот узор сохранится, но совпадающими станут другие узлы, а узлы, прежде совпадавшие, разделяются. Элементарные векторы трансляций, которые сохраняют узор неизменным, образуют так называемую полную решетку наложений. Период ПРН, очевидно, меньше периода решеток L_1 и L_2 , а также периода РСУ. Как РСУ, так и решетки L_1 и L_2 являются подрешетками ПРН. Это следует из способа построения ПРН.

При построении ПРН не учитывается положение плоскости границы в бикристалле. Между тем, для анализа миграции границы в направлении нормали к ее плоскости полной решетки наложений недостаточно. Для этого была предложена так называемая решетка зернограничных сдвигов (РЗС) [28, 29]. Векторы этой решетки определяются положением плоскости границы, они являются проекциями векторов сдвигов в соседних кристаллических решетках, либо векторов ПРН на плоскости, параллельные плоскости границы. В случае, когда плоскость границы не совпадает с плотноупакованной плоскостью РСУ, период РЗС меньше, чем период ПРН, т.е. ПРН является подрешеткой РЗС.

Рассмотренные вспомогательные решетки позволяют анализировать дефектную структуру границы. В частности, векторы Бюргерса различных зернограничных дислокации выражаются через элементарные векторы ПРН и РЗС. Геометрию дислокационных сеток или рядов для данной

границы можно определить с помощью метода так называемых 0-решеток, разработанного Боллманом [30]. 0-решетка образуется совокупностью точек, через которые можно провести ось поворота φ , переводящего решетку L_1 в L_2 . 0-решетка состоит из всех эквивалентных позиций в кристалле, которые переводятся одна в другую при повороте φ . Эти эквивалентные позиции не обязательно совпадают с узлами решетки. Таким образом, РСУ – частный случай 0-решетки.

1.1.2. Метод исследования миграции одиночных границ зерен

Современный физически надежный и воспроизводимый эксперимент по изучению движения границ зерен предусматривает, прежде всего, использование в качестве объекта исследований индивидуальных границ зерен в бикристаллических образцах известного химического состава.

Одним из важнейших условий корректности такого эксперимента является возможность контролировать движущую силу процесса миграции границы и менять ее в достаточно широких пределах. Движущая сила миграции границы возникает за счет сокращения ее общей площади (рис. 1) [31]. Достоинством такой схемы является то, что граница движется под действием постоянной движущей силы $p = \sigma / a$, где σ – поверхностное натяжение границы зерен, a – ширина исчезающего зерна, и что форма искривленного участка границы не меняется при его движении. Величину же движущей силы можно менять за счет ширины a .

Другим исключительно важным условием эксперимента является необходимость использования метода непрерывного слежения за перемещением границы, который бы не оказывал влияния на собственно процесс ее миграции. Обычный металлографический метод заключается в определении положения границы после отжига в месте ее пересечения с внешней поверхностью. Границу можно вытравить химически или сделать ее положение видимым за счет термического травления, когда термические

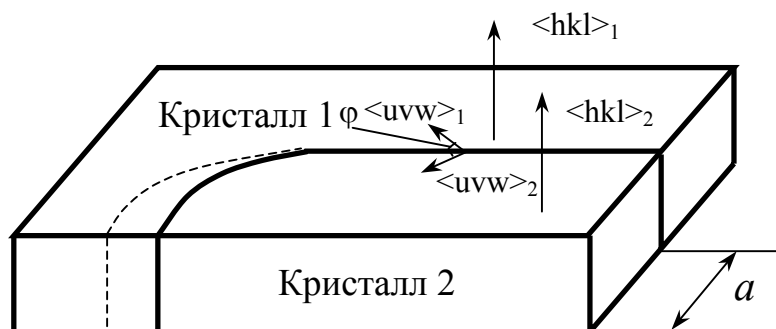


Рис. 1. Геометрия бикристаллического образца для исследования движения границы зерна под действием постоянной движущей силы.

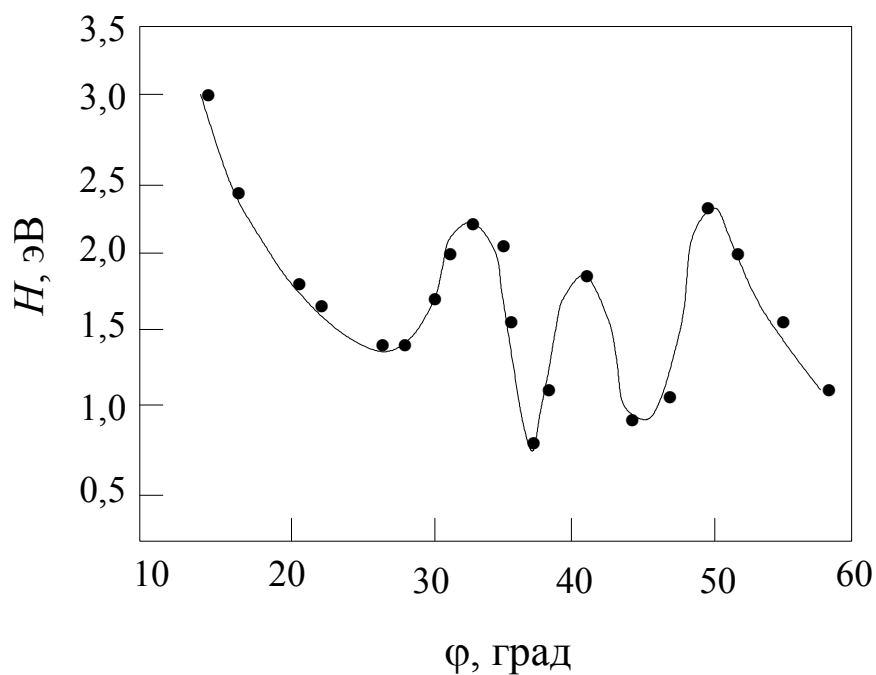


Рис. 2. Зависимость активационной энтальпии зернограничной миграции от угла разориентации зерен для границ наклона $\langle 111 \rangle$ в Al.

вакансии при охлаждении образца конденсируются на границе и выходят по ней на поверхность, образуя видимую в оптический микроскоп канавку. Простота метода не компенсирует, однако, необходимости усреднения измеренной скорости движения границы по времени, включающем время нагрева и охлаждения образца, снижающую в итоге точность определения зернограницной подвижности. Непрерывное определение положения границы без формирования зернограницной канавки подразумевает автоматизацию процедуры слежения за движущейся границей. Граница зерен при этом должна быть идентифицирована по скачку интенсивности какого-либо физического свойства, связанному с изменением кристаллографической ориентации. Положение границы различным образом ориентированных кристаллитов можно определить, в частности, по отражению поляризованного света [17, 32], методами рентгеновской топографии [33, 34] или дифракции рентгеновских лучей [35].

Подвижность границы зерен m определяется отношением скорости v и движущей силы $m=v/p$. Для удобства часто пользуются приведенной подвижностью:

$$A \equiv v \cdot a = m \cdot \sigma = A_0 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right), \quad (1)$$

где H – энтальпия активации миграции границы, A_0 – предэкспоненциальный множитель.

Изучая температурную зависимость подвижности A можно определить два независимых параметра: предэкспоненциальный множитель и энтальпию (энергию) активации.

1.1.3. Влияние ориентации зерен на движение межзеренных границ. Компенсационный эффект при движении границ зерен

К настоящему времени экспериментально установлено, что подвижность границ зерен зависит от ориентации составляющих ее зерен и определяется осью их разворота $\langle hkl \rangle$ и углом разориентации ϕ . Раттер и

Ост [24] при исследовании движения границ зерен в Pb обнаружили, что границы с низкой обратной плотностью узлов решетки совпадения Σ (специальные границы) обладают более высокой подвижностью по сравнению с границами общего типа. Этот результат был подтвержден экспериментами Швиндлермана с сотр. на бикристаллах Al, Zn и Sn [16, 18, 36], в которых было показано, что границам с точной разориентацией совпадения отвечают минимумы энтальпии активации миграции границ зерен (рис. 2). Эксперимент показал, что энтальпия активации движения границ зерен H действительно немонотонно зависит от угла разориентации зерен (рис. 3). Однако подвижность границ зависит и от предэкспоненциального множителя A_0 , величина которого точно также меняется с разориентацией зерен.

Таким образом, границы с различными углами разориентации вследствие отличающихся значений параметров H и A_0 имеют различную температурную зависимость подвижности (рис. 4). Более того, оказалось, что при определенной температуре, называемой температурой компенсации T_C , подвижность всех исследованных границ одинакова, т. е. прямые $\ln A(1/T)$ всех границ пересекаются в одной точке. В результате, при относительно высоких температурах $T > T_C$ подвижность выше у границ с большей энтальпией активации, тогда как при относительно низких температурах $T < T_C$ наибольшую подвижность демонстрируют границы, обладающие минимальной энтальпией активации миграции.

Причиной того, что в различных температурных интервалах максимум подвижности имеют границы с различным углом разориентации зерен является, очевидно, то, что от разориентации зависят как энтальпия активации H так и предэкспоненциальный множитель A_0 , и зависят они таким образом, что при их изменении наблюдается компенсационный эффект – линейное соотношение между H и $\log A_0$ (рис. 5). Соотношение это может быть выражено уравнением:

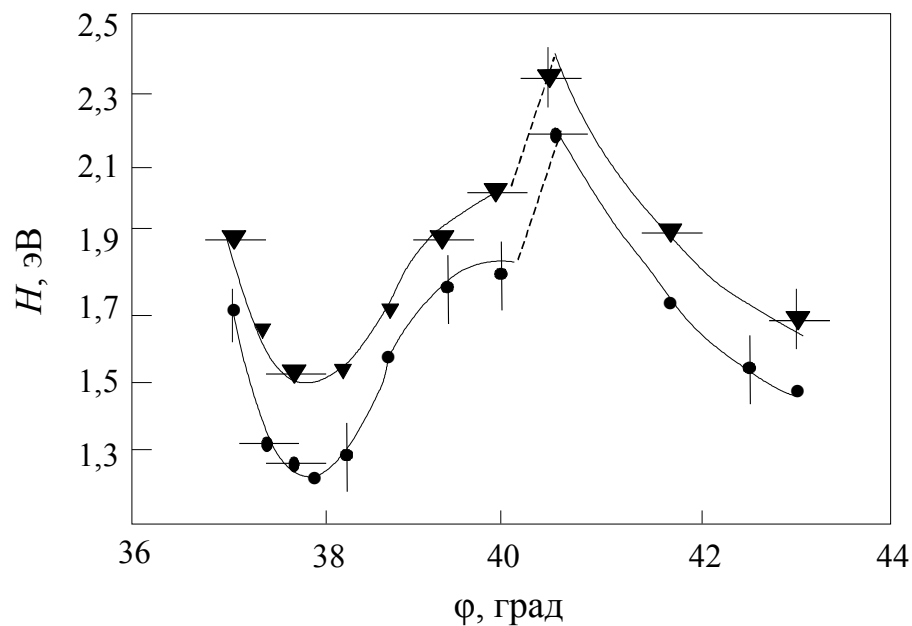


Рис.3. Энтальпия миграции H для границ наклона в $\langle 111 \rangle$ Al с суммарным содержанием примеси 0,4 ppm (\bullet) и 1,0 ppm (\blacktriangledown).

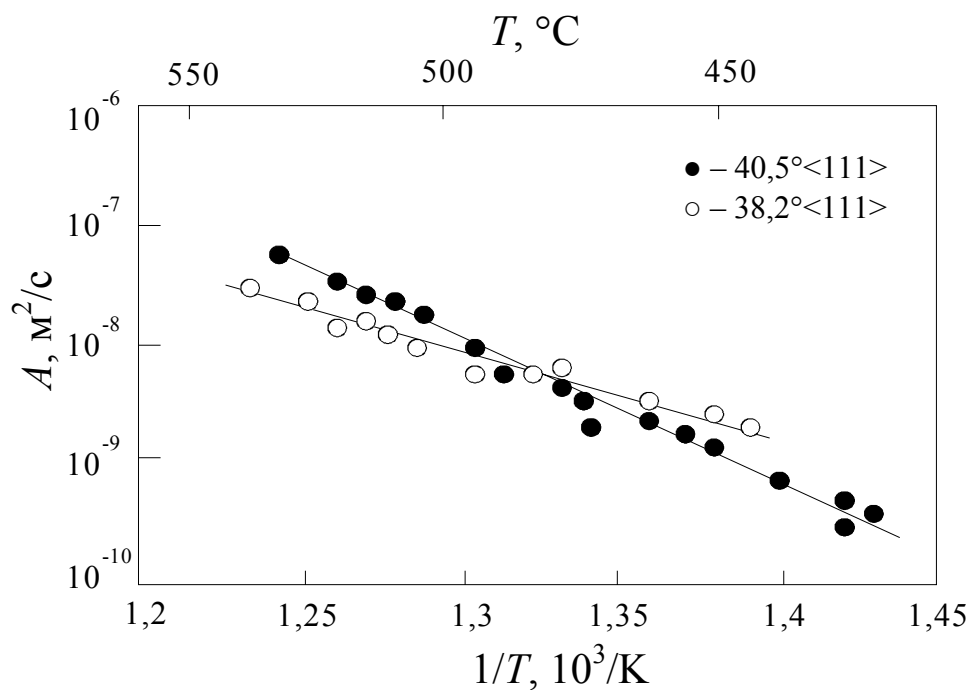


Рис. 4. Температурные зависимости подвижности двух границ наклона в Al с разными углами разориентации ϕ .

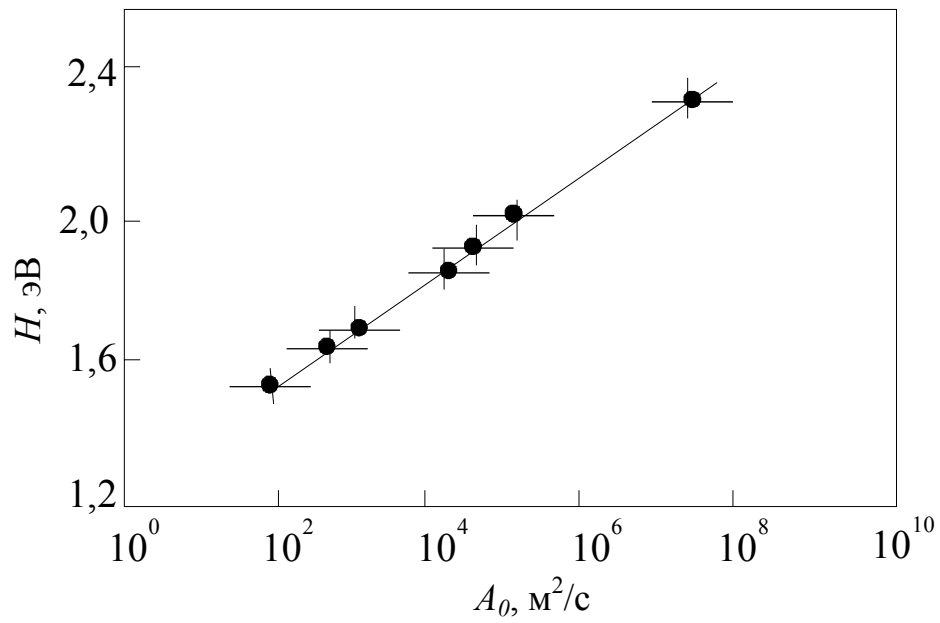


Рис. 5. Зависимость энтальпии активации миграции от предэкспоненциального множителя для границ наклона $\langle 111 \rangle$ в Al.

$$H = kT_C \ln A_0 + B, \quad (2)$$

где B – постоянная. При температуре компенсации $T = T_C$ подвижность всех исследованных границ

$$A = A_0 \exp(-H/kT_C) = \exp(-B/kT_C) \quad (3)$$

Выше температуры T_C , как видно из рис. 4, границы, имеющие более высокие значения энтальпии активации и предэкспоненциального множителя, движутся быстрее, тогда как в низкотемпературной области ситуация меняется на прямо противоположную. (Следствием такого поведения подвижности границ зерен должно быть некоторое отличие в формировании текстуры материала при температурах выше и ниже T_C).

Компенсационный эффект часто наблюдается при исследовании термически активируемых процессов в границах зерен. Характерной чертой эффекта является то, что температура компенсации во многих случаях совпадает с температурой фазового перехода первого рода в исследуемой системе, а сам эффект соблюдается в интервалах изменения параметров, где атомный механизм элементарного кинетического акта сохраняется неизменным [37]. Показано, в частности, что для параметров активационного процесса $M = M_0 \exp(-H/kT)$ в подобных, в смысле неизменности элементарного механизма процесса, системах, отличающихся слабым изменением некоторого параметра λ (это может быть давление, концентрация примеси, поверхностное натяжение и т. д.), выполняются следующие соотношения:

$$\ln M_0 = \frac{S(\lambda_0) + (dS/d\lambda)|_{\lambda=\lambda_0} (\lambda - \lambda_0)}{k}, \quad (4)$$

$$H=H(\lambda_0)+(dH/d\lambda) \Big|_{\lambda=\lambda_0} (\lambda-\lambda_0), \quad (5)$$

где $S = k \ln M_0$, и, таким образом, наблюдается линейная зависимость между $\ln M_0$, и E

$$\ln M_0 = \frac{S(\lambda_0) - H(\lambda_0)/T_C}{k} + \frac{H}{kT_C}, \quad (6)$$

где

$$T_C = \frac{(dH/d\lambda) \Big|_{\lambda=\lambda_0}}{(dS/d\lambda) \Big|_{\lambda=\lambda_0}} = \left(\frac{dH}{dS} \right)_{\lambda=\lambda_0}. \quad (7)$$

Следует отметить, что компенсационному эффекту удовлетворяют и некоторые модельные теории активационных процессов (диффузии, миграции границ) [38, 39].

1.1.4. Примесное торможение границ зерен

Хорошо известно, что чистота материала существенным образом влияет на скорость движения границ зерен. Растворенные примеси обычно тормозят движение границ зерен. Впервые механизм торможения границы примесью был предложен Люкке и Детертом [40]. По их теории подвижность границы лимитируется диффузионной подвижностью примеси и сила торможения границы P записывается в виде:

$$P = V \frac{kT}{D_{(\infty)}} \Gamma, \quad (8)$$

где $D_{(\infty)}$ – коэффициент диффузии примеси в объеме вдали от границы, Γ – количество атомов примеси, адсорбированных границей. Граница, таким образом, движется под действием эффективной движущей силы $\Delta F - P$ и скорость ее миграции равна:

$$V = A (\Delta F - P), \quad (9)$$

где A – подвижность чистой границы.

В этом случае

$$V = \frac{\Delta F}{1/A + \Gamma kT/D_{(\infty)}} \quad (10)$$

При низкой концентрации растворенной примеси изотерма адсорбции может быть аппроксимирована изотермой Генри:

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [c(x) - c_0] dx \approx 2\lambda c_0 \exp(U_0/kT), \quad (11)$$

где $c(x)$ – концентрация примеси на расстоянии x от границы, c_0 – концентрация примеси в объеме материала, λ – ширина границы, U_0 – максимальная энергия взаимодействия атома примеси с границей.

При $A \gg D_{(\infty)}/kT$ приходим к основному уравнению теории Люкке – Детерта:

$$V = \frac{\Delta F D_{(\infty)}}{kT\Gamma} = \frac{V_0}{c} \exp\left(-\frac{E_D + U_0}{kT}\right), \quad (12)$$

где E_D – энергия активации диффузии примеси, c – концентрация примеси в объеме материала. Теория Люкке – Детерта позволила количественно описать механизм примесного торможения границ зерен. Однако она содержала ряд допущений, от которых пришлось отказаться при дальнейшем развитии теории примесного торможения. Практически в этих теориях дано решение ряда частных случаев диффузионного распределения примеси, движущейся за границей. Параметры взаимодействия «граница – примесь» и кинетические коэффициенты принимаются непрерывными функциями расстояния от середины границы. Тогда примесное торможение

$$P_i = N \int_{-\infty}^{\infty} c(x) \frac{dU}{dx} dx, \quad (13)$$

где N – число атомов в единице объема, $c(x)$ – атомная концентрация примеси как непрерывная функция расстояния до границы, dU/dx – сила, с

которой атом примеси действует на границу, если она находится на расстоянии x от ее середины.

В стационарном случае в приближении разбавленных растворов (химический потенциал $\mu_i = \mu_{0i} + kT \ln c + U$):

$$-V(c - c_0) = \frac{Dc}{kT} \frac{\partial U}{\partial x} + D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (14)$$

Для простого триангулярного потенциала $U(x)$ и постоянного коэффициента диффузии $D(x)$ внутри граничной области $D(x) = \text{const} = D$ из (13) и (14) получаем кубическое выражение для скорости [41]: $y = V/(A\Delta F) = V/V_F$

$$y^3 - y^2 + \frac{1 + \bar{\rho}}{\bar{\sigma}^2} y - 1/\bar{\sigma}^2 = 0, \quad (15)$$

где $\bar{\sigma} = K \frac{D_m b^3 \Delta F}{D U_0}$ – приведенная движущая сила, $\bar{\rho} = 2K^2 \frac{D_m c}{D}$ – приведенная концентрация, A – истинная подвижность границы, $A\Delta F$ – скорость самой границы V_F , а

$$K = \left\{ \frac{kT}{U_0} \left[\exp\left(\frac{U_0}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) - 2\frac{U_0}{kT} \right] \right\}^{1/2} \quad (16)$$

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

$$V \gg \frac{D}{kT} \left(\frac{dU}{dx} \right)_{\max}, \quad (17)$$

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

тогда
$$V = A\Delta F(1 - \bar{\gamma}/A\Delta F^2) \approx A\Delta F, \quad (18)$$

где
$$\bar{\gamma} = \frac{c_0}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{dU}{dx} \right)^2 D dx,$$

а c_0 – концентрация примеси в объеме, откуда

$$y = 1 - \bar{\rho} / (\bar{\sigma}^2 + 1). \quad (19)$$

Второй предельный случай – предел малых скоростей – отвечает условию:

$$1/V > \int_{-\Lambda}^{\Lambda} dx / D(x), \quad (20)$$

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

$$\frac{2\Lambda}{D_{cp}} = \int_{-\Lambda}^{\Lambda} \frac{dx}{D(x)}. \quad (21)$$

Тогда $V_{дифф} = D_{cp}/\Lambda$ – скорость установления концентрационного равновесия диффузионным путем вблизи границы. Таким образом, условие (20) означает, что в процессе движения границы вблизи нее успевает установиться равновесное распределение примеси: $V_{дифф} > V$. Скорость движения границы в этом случае

$$V = A\Delta F / (1 + A\beta),$$

где

$$\beta = 4c_0 kT \int_{-\infty}^{\infty} \frac{sh^2(U(x)/2kT)}{D(x)} dx. \quad (22)$$

При $dU/dx = \text{const}$ получим

$$V = \frac{A\Delta F}{1 + \frac{Ac_0 kT \exp(U_0/kT)}{D_{cp}}} = \frac{\Delta F D_{cp}}{kT c_0 \exp(U_0/kT)}. \quad (23)$$

Это отвечает теории Люкке – Детерта [40].

Наиболее важные выводы из экспериментальных работ по изучению тормозящего влияния примеси на движение индивидуальных границ зерен в бикристаллах различных металлов во многом подтверждают основные положения теории [42–44]:

1. Очень малые количества примеси сильно тормозят миграцию границы.

2. Границы с высокой плотностью узлов совпадения и близкие к ним в присутствии примеси тормозят меньше, чем границы с низкой плотностью узлов совпадения.

1.1.5. Влияние давления на миграцию границ зерен

Независимым источником информации об активационных параметрах подвижности границ зерен является барическая зависимость подвижности.

В основе всех моделей миграции границ зерен лежит подход, основанный на теории абсолютных скоростей реакций [45]. При этом скорость ν смещения границы как целого под действием движущей силы G при условии $G/kT \ll 1$ равна:

$$\nu = b \nu \frac{\Delta G}{kT} \exp(S/R) \exp(-H/RT), \quad (24)$$

где движущая сила ΔG равна разности свободной энергии атомов в двух соседних зернах, ν и b – частота колебаний атомов и смещение границы в результате перехода одного атома, S и H – энтропия и энтальпия активации.

Исследование кинетики процесса под давлением позволяет определить новую активационную характеристику – активационный объем V^* . Активационный объем составляет, в сущности, часть активационной свободной энергии Гиббса G :

$$G = E - TS + pV^*, \quad (25)$$

$$\left. \frac{\partial \ln \nu}{\partial p} \right|_T = -\frac{V^*}{RT}, \quad (26)$$

$$\left. \frac{\partial \ln \nu}{\partial 1/T} \right|_p = -\frac{H}{R}. \quad (27)$$

Если энергия активации процесса определяет высоту активационного барьера и лишь опосредствованно – число атомов-участников (сравнивая энергии активации процесса и элементарных процессов соответственно), то величина активационного объема V^* определяет объем, в котором разыгрывается «активационная драма», т.е. непосредственно число вовлеченных в элементарный акт процесса участников. Однако, несмотря на столь явные достоинства метода высокого гидростатического давления, известно лишь несколько работ по изучению влияния давления на рост зерен в поликристаллах [36, 46–48] и на движение одиночных границ в бикристаллах [36, 48]. Причины здесь – чисто методического плана, но причины весьма серьезные. Во-первых, создание высокого чисто гидростатического давления – задача непростая. Передающая давление среда – жидкость или газ – должна выдерживать высокие температуры эксперимента и быть инертной к материалу образца. Установка высокого давления должна позволять создавать высокую температуру, поддерживать и измерять ее с достаточной точностью. Действительно, смещение границы l при отжиге под высоким давлением равно:

$$l = vt = v_0 \exp(-E/RT) \exp(-pV^*/RT), \quad (28)$$

где v – скорость движения границы зерен, v_0 – предэкспонента в уравнении скорости, p – давление, V^* – активационный объем миграции, t – время отжига. Тогда, если δT есть точность поддержания температуры, δp – интервал изменения давления, δt – точность измерения времени отжига, то вклад различных составляющих при постоянной температуре в величину смещения будет равен:

$$\frac{\Delta l}{l} = \left[\frac{E}{RT^2} \delta T \right] + \left[\frac{V^*}{RT} \delta p \right] + \frac{\delta t}{t}. \quad (29)$$

Нетрудно видеть, что соотношение важнейших членов уравнения (29) – первого и второго – будет определяться величиной энергии активации,

точностью поддержания температуры, величиной активационного объема и величиной приложенного давления. Так, при $E \cong 1,3 \text{ eV}$, $T \cong 10^3 \text{ K}$, $V^* \cong 10 \text{ см}^3/\text{моль}$, точности поддержания температуры $T = 1 \text{ K}$ при давлениях порядка 100 МПа, влияние колебаний температуры на смещение границы составляет около 15% от воздействия барического фактора. Таким образом, чтобы измеряемое влияние давления на смещение границы было, по крайней мере, на порядок больше температурного фактора, при рассмотренных нами характерных значениях параметров необходимо работать при давлениях не ниже 50 – 100 МПа.

1.2. Движение одиночных тройных стыков

1.2.1. Теоретические представления о структуре и свойствах тройных стыков

Несмотря на то, что тройные стыки, наряду с границами зерен, являются основными структурными составляющими поликристалла, интерес к их изучению возник сравнительно недавно. Существуют различные подходы к описанию влияния тройных стыков на процессы, происходящие в поликристаллах. Большинство из них не подтверждено экспериментально ввиду методических сложностей в приготовлении образцов и проведении самих экспериментов. Условно эти работы можно разделить на две группы: а) изучение структурных особенностей тройных стыков; б) изучение кинетики и термодинамики тройных стыков.

а) Структурные особенности тройных стыков

Было разработано несколько взаимодополняющих моделей структуры тройных стыков, каждая из них является развитием существующей модели границ зерен. Боллман [49–51] первый указал на дефектный характер тройных стыков через развитие модели 0-решетки [30]. Боллман показал, что при условии, когда из-за кристаллографических

ограничений в узле невозможен баланс внутренних дислокаций соседствующих границ зерен (т.н. U -линии Боллмана), линию стыка можно рассматривать как отдельный кристаллический дефект – дисклинацию. Когда баланс в узле может быть достигнут (I -линии Боллмана), вектор Бюргерса соседних рядов собственных дислокаций границ зерен равен нулю, и линия стыка может рассматриваться как воображаемый дефект. Анализ Боллмана представляет поликристалл как сбалансированную сетку дислокаций (решеточных, зернограничных, или дислокация линии тройного стыка).

Предположения Боллмана как один из возможных вариантов описания структуры тройных стыков рассматривает в своих работах В. Рэндэл [52]. Тройные стыки описываются как линейные дефекты, чьи структурные характеристики зависят от соотношения дислокаций каждой границы в тройном стыке. Процедура состоит в переопределении разориентаций границ зерен в координатах одной из граничащих решеток. Таким образом, разориентации могут быть переведены в «соотношения между ближайшими соседями», т.е. в ряды зернограничных дислокаций с наибольшим расстоянием между ними, с помощью U -преобразования. Тройной стык, состоящий из границ a , b и c (рис. 6) характеризуется с помощью тензора T :

$$T = U_a U_b U_c . \quad (30)$$

Если T – тождество, тогда на линии стыка выполняется баланс между дислокациями, а линия стыка называется I -линией. И наоборот, U -линия имеет место в случае, если T – не тождество, и, таким образом, дислокации в месте стыка не сбалансированы.

Наличие U - и I -линий важно, поскольку показано, что они могут влиять на свойства зернограничных стыков [53, 54]. Например, показано,

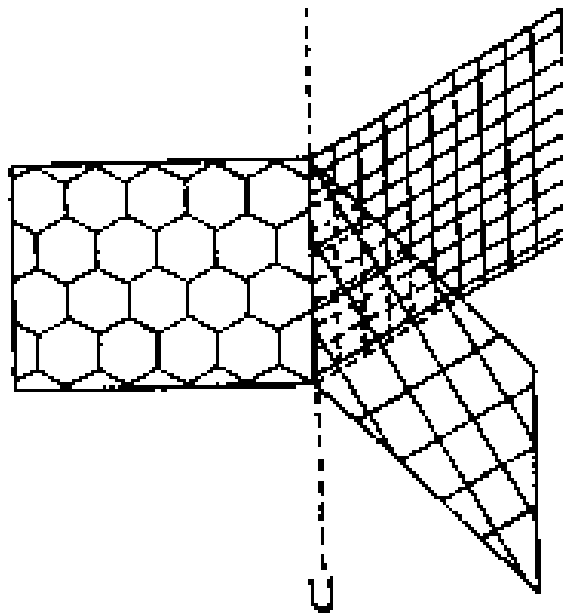
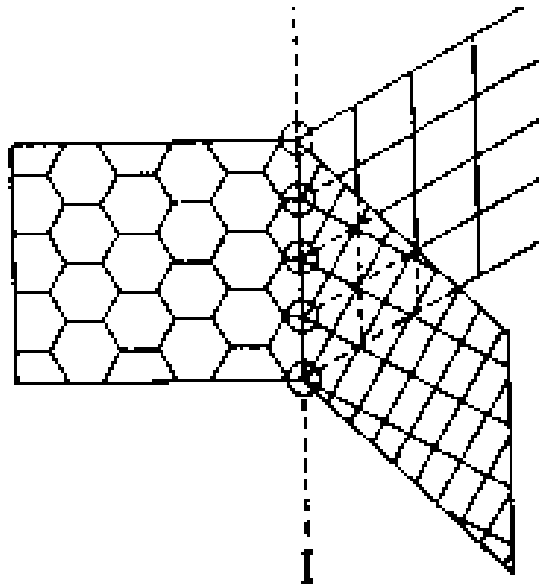


Рис. 6. Схема тройных стыков с *I*- и *U*-линиями.

что U - линии являются предпочтительными местами сегрегации примесей и коррозии, и ожидается, что характеристика линии тройного стыка может играть важную роль в таких явлениях как рост зерен и образование трещин.

Другим подходом к рассмотрению тройных стыков, который особенно интересен с точки зрения кристаллографии границ зерен, является комбинация имеющихся разориентаций [55–58]. Три матрицы разориентации M_1 , M_2 , M_3 , которые относятся соответственно к трем границам зерен в точке тройного стыка должны удовлетворять следующему условию:

$$M_1 M_2 M_3 = 1, \quad (31)$$

или иначе

$$M_3 = M_1 M_2^{-1}. \quad (32)$$

Пример, иллюстрирующий данный подход к описанию тройного стыка показан на рис. 7 и относится к случаю $\Sigma=3$, $\Sigma=27a$ и $\Sigma=9$ РСУ между зернами AB , BC и CA соответственно.

Другой пример, демонстрирующий возможное соотношение границ в тройном стыке:

$$131,81^\circ/210 + 48,19^\circ/210 = 180^\circ/210, \quad (33)$$

$$\Sigma=3 + \Sigma=15 = \Sigma=5. \quad (34)$$

В уравнение (33) были подставлены соответствующие значения θ/UWV для матрицы разориентации, т.к. из этого становятся понятными следующие три правила для кристаллографических характеристик тройных стыков:

1. У них общая ось разориентации, которой в данном случае является 210;
2. Сумма двух углов разориентации равна третьему ($48,19+131,81 = 180$);
3. Произведение или частное двух значений Σ равно третьему (3 и 5 дают 15).

Таким образом, уравнение (33) приводит к следующим условиям:

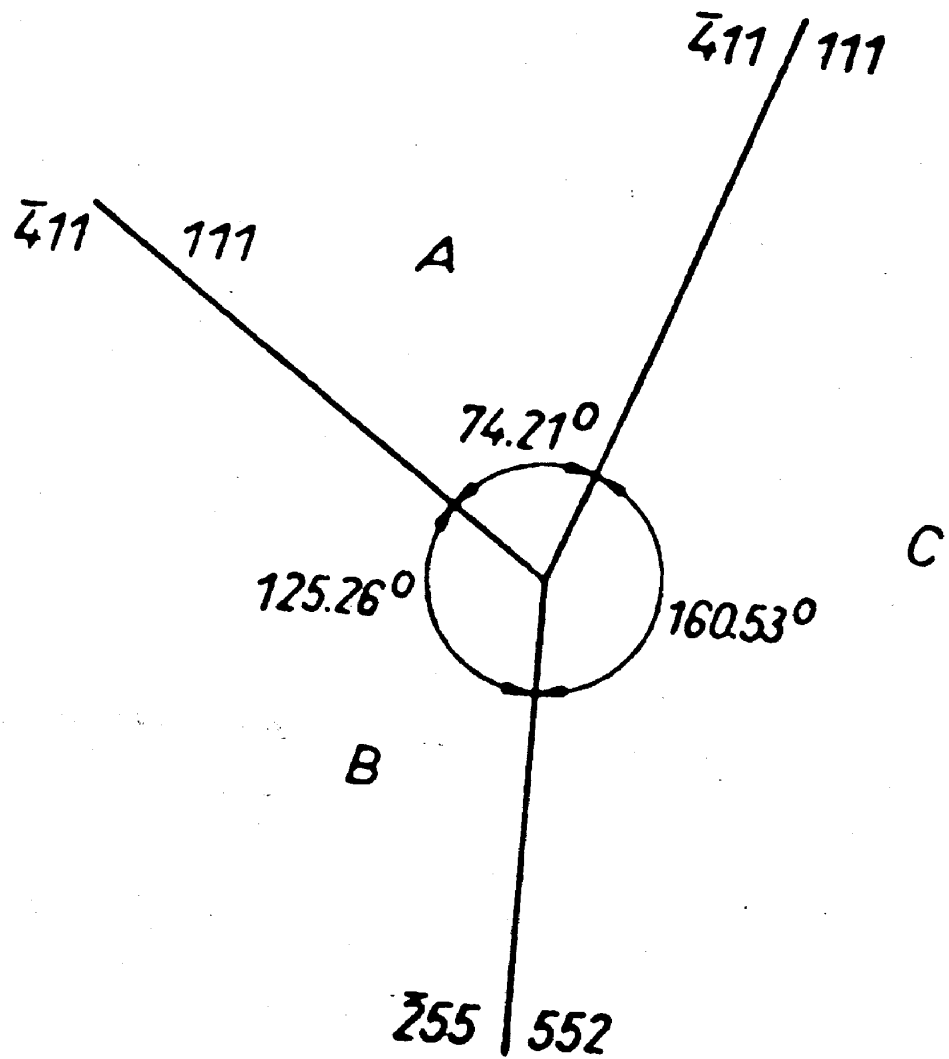


Рис. 7. Схематическая иллюстрация тройного стыка с границами $\Sigma = 3$ (AB), $\Sigma = 27a$ (BC), $\Sigma = 9$ (CA).

$$(UVW)_3 = (UVW)_2 = (UVW)_1, \quad (35)$$

$$\Sigma_3 = \Sigma_2 \Sigma_1, \quad (36)$$

$$\theta_3 = \theta_2 \theta_1. \quad (37)$$

Для того чтобы получить третий угол разориентации, зная два других, следует принять во внимание порядок расположения границ зерен (по или против часовой стрелки), т.е. углы (или значения Σ) могут складываться или вычитаться. Следовательно, комбинация границ $\Sigma=3$ и $\Sigma=15$ РСУ приводит к третьей границе с $\Sigma=5$ РСУ, как описано выше, или $\Sigma=45$ РСУ:

$$131,81/210 - 48,19/210 = 83,62/210, \quad (38)$$

$$\Sigma=3 - \Sigma=15 = \Sigma=45b. \quad (39)$$

Очевидно, что соотношения такого типа, как в уравнениях (33) – (39), очень важны в поликристаллах. Наиболее частый случай – это тройные стыки с $\Sigma=3^n$, например, стык из двух границ с $\Sigma=3$ и одной с $\Sigma=9$ образуется либо когда граница $\Sigma=9$ РСУ диссоциирует на две границы $\Sigma=3$, либо когда две границы $\Sigma=3$ s объединяются с образованием границы $\Sigma=9$, как показано на рис. 7.

Еще одним подходом для описания структуры тройных стыков является модель CAD («coincident axial direction», совпадающих осевых направлений или наложения плоскости) [59]. Она основана на одномерной (осевой) характеристике, в то время как модель РСУ основана на двумерной характеристике (ось и угол) [21, 60]. Описание с помощью модели CAD особенно подходит для тройных стыков, являющихся линейными дефектами. Величина Π , являющаяся параметром модели CAD, характеризует общую ось тройного стыка $\langle hkl \rangle$: $\Pi = h^2 + k^2 + l^2$. Первые несколько значений Π : 3, 4, 8, 11, 19, 20 – следующим соответствуют осевым направлениям: $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 311 \rangle$, $\langle 331 \rangle$, $\langle 210 \rangle$ и $\langle 211 \rangle$ [61]. Методика расчета оси CAD для тройного стыка была впервые предложена Пламбо и Ост [59], заключается в следующем. Границы зерен

классифицируются по 576 операциям симметрии, записываются в виде матриц разориентации и сравниваются затем с точными индексами осей в модели САД. Если оказывается, что общее значение Π существует для всех трех границ, то это и есть величина Π для тройного стыка. Таким способом были охарактеризованы тройные стыки со значениями Π от Π_3 до Π_{164} .

б) Кинетика и термодинамика тройных стыков

Одной из основополагающих работ по описанию тройных стыков как линейного дефекта кристалла с присущей им структурой, термодинамическими и кинетическими свойствами стала работа Галиной и др. [12]. В этой работе решается задача о стационарном движении границ зерен совместно с образуемым ими стыком, определяется форма границ и скорость стационарного движения, при этом собственная подвижность стыка входит в ответ как параметр.

Стационарное движение системы границ и тройного стыка возможно только в узком классе геометрических конфигураций. Простейшая из таких конфигураций представлена на рис. 8. Тройной стык здесь прямолинеен и направлен перпендикулярно плоскости рисунка. Вдали от тройного стыка все три границы должны быть плоскими, и эти плоскости параллельны друг другу и также перпендикулярны плоскости рисунка. При этом задача становится квазидвумерной.

Конечно, ситуации, встречающиеся в поликристалле, далеки от описанной выше, и реальные тройные стыки не движутся стационарно. Но подробный анализ данной задачи позволит качественно понять роль тройного стыка и в более сложных случаях. Кроме того, трикристалл с геометрией рис. 8 может быть получен в эксперименте методом направленной кристаллизации.

В работе сделаны следующие предположения:

1. Миграция рассматриваемой системы происходит только под действием поверхностных натяжений границ зерен;

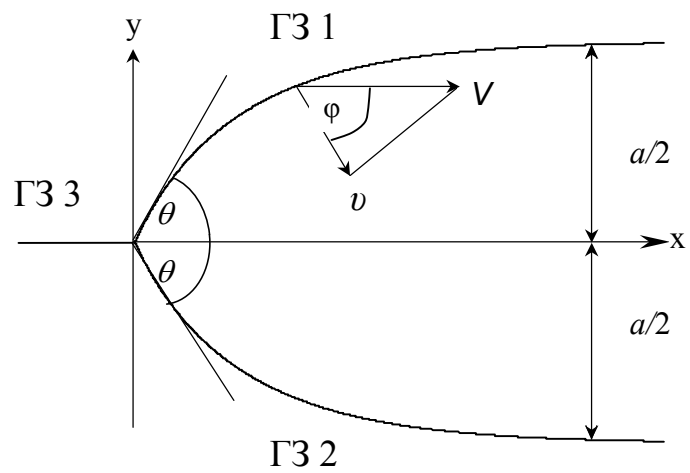


Рис. 8. Конфигурация границ в тройном стыке зерен при стационарном движении.

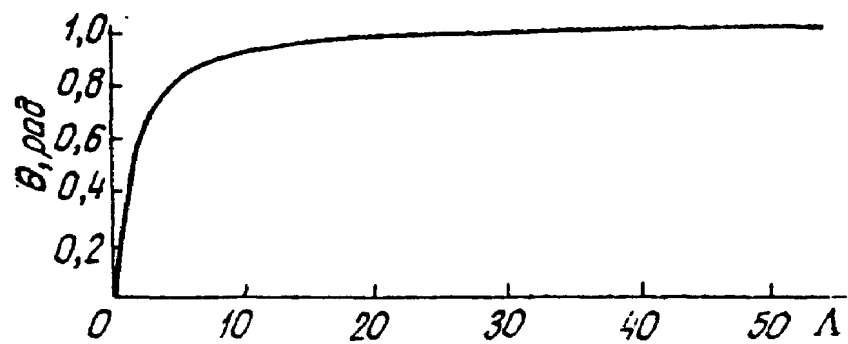


Рис. 9. График зависимости угла θ от параметра Λ .

2. Поверхностные натяжения границ σ и их подвижности m_{GB} одинаковы для всех трех границ, и имеет место симметрия относительно оси x .
3. Величины m_{GB} и σ не зависят от ориентации границы относительно кристаллографических осей зерен.

В этом случае скорость нормального перемещения каждого элемента границы определяется выражением:

$$v = m_{GB} \sigma k, \quad (40)$$

где k — кривизна этого элемента границы. При стационарном движении всей системы в направлении оси x со скоростью V имеем также:

$$v = V \cos \varphi = V \frac{y'}{\left[1 + (y')^2\right]^{1/2}}, \quad (41)$$

где $y(x)$ — форма верхней искривленной границы (ввиду симметрии задачи относительно оси x , форма нижней границы зеркально повторяет верхнюю). Сравнивая (40) и (41) и подставляя выражение для кривизны

$$k = -\frac{y''}{\left[1 + (y')^2\right]^{3/2}}, \quad (42)$$

получим уравнение формы стационарно движущейся границы [12]

$$y'' = -\frac{V}{m_{GB} \sigma} y' \left[1 + (y')^2\right]. \quad (43)$$

Для совместного определения функции $y(x)$ и параметра V необходимо задать три граничных условия:

$$y(0) = 0, \quad (44)$$

$$y(\infty) = a/2, \quad (45)$$

$$y'(0) = \operatorname{tg} \theta. \quad (46)$$

Смысл длины a и угла θ ясен из рис. 8.

Поскольку на тройной стык со стороны границ действует движущая сила равная $\sigma(2 \cos\theta - 1)$, то вводя подвижность стыка m_{TJ} , можно выразить скорость движения стыка V как

$$V = m_{TJ} \sigma (2 \cos\theta - 1). \quad (47)$$

Размерности подвижности стыка m_{TJ} и подвижности границы m_{GB} различны, так что их отношение m_{GB}/m_{TJ} имеет размерность длины.

Равенства (43) – (47) полностью определяют задачу. Отношение m_{GB}/m_{TJ} может быть макроскопической величиной, поскольку движение как границы зерен, так и тройного стыка – активационный процесс, а энергия активации существенно зависит от структуры дефекта. Решение поставленной задачи имеет вид:

$$y(x) = \xi \arccos(e^{-x/\xi + C_1}) + C_2, \quad (48)$$

$$\xi = a/2\theta, \quad (49)$$

$$C_1 = \ln(\sin\theta), \quad (50)$$

$$C_2 = -\xi \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right). \quad (51)$$

Скорость стационарного движения системы V равна:

$$V = 2 \theta m_{GB} \sigma / a. \quad (52)$$

Стационарное значение угла θ находится из трансцендентного уравнения

$$\frac{2\theta}{2 \cos\theta - 1} = \frac{m_{TJ} a}{m_{GB}} = \Lambda. \quad (53)$$

Это уравнение связывает угол θ с величиной безразмерного параметра $\Lambda = m_{TJ} a / m_{GB}$, характеризующего тормозящее влияние тройного стыка на миграцию. При малых Λ угол $\theta \rightarrow 0$. При больших Λ стык не тормозит миграцию и угол θ стремится к своему равновесному значению $\pi/3$. График зависимости θ от Λ представлен на рис. 9.

При $\Lambda \gg 1$ скорость движения системы V не зависит от подвижности тройного стыка и определяется лишь свойствами границ и движущей силой, пропорциональной в данном случае $1/a$:

$$V = 2\pi m_{GB} \sigma / 3a \quad (54)$$

В случае $\Lambda \ll 1$, скорость V определяется подвижностью стыка

$$V = m_{TJ} \sigma \quad (55)$$

Если характерное значение $a^* = m_{GB}/m_{TJ}$ при котором $\Lambda = 1$, имеет макроскопическую величину, то экспериментальное изучение зависимости скорости движения V от a позволит определить подвижность тройного стыка. В любом случае тормозящее влияние стыка скорее будет ощущаться при малых характерных размерах, например, в поликристаллах с ультрадисперсной структурой. Если размер зерна окажется меньше a^* , кинетика рекристаллизации будет контролироваться не миграцией границ, а перемещением тройных стыков.

1.2.2. Экспериментальные подтверждения особенностей строения и свойств тройных стыков и результаты компьютерного моделирования

Из всего многообразия теоретических работ, касающихся структуры и свойств тройных стыков, были выбраны лишь те, которые нашли подтверждение в экспериментальных работах.

Было получено экспериментальное подтверждение рассуждений Боллмана, касающихся структуры тройных стыков. Тройные стыки с линиями, имеющими кристаллографические характеристики U - и I -линий были экспериментально определены в Ni [62] и Cu – 8.5%Al [63]. Авторы [64, 65] определили, что преимущественная коррозия в тройных стыках (по отношению к границам зерен и поверхности кристалла) 99.999% Ni происходит исключительно по тройным стыкам, имеющим характер дисклинаций (т.е. по U -линиям Боллмана) (рис. 10). Компьютерное моделирование распределения внутренних напряжений в тройных стыках

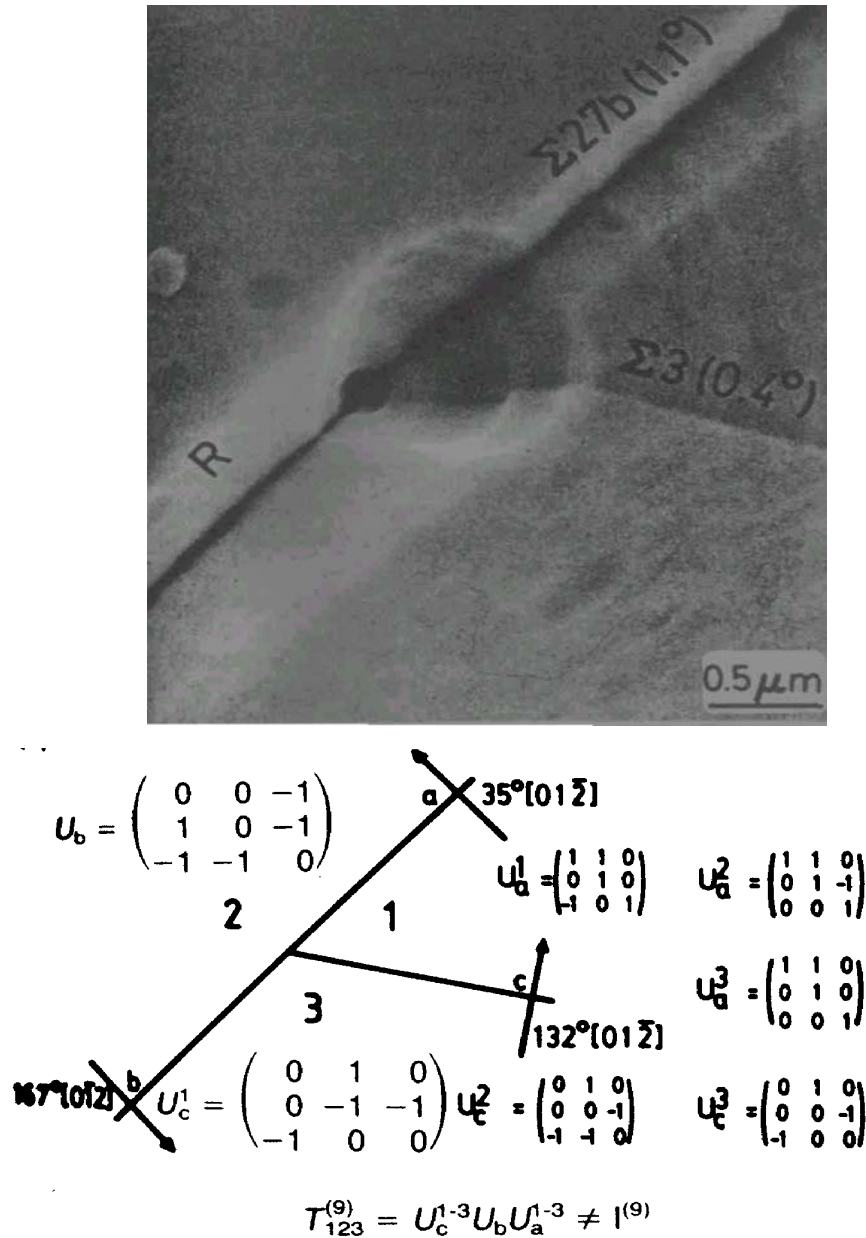


Рис. 10. а) Микрофотография [64] демонстрирует преимущественную коррозию в тройном стыке (после травления при постоянном напряжении в 2N растворе H_2SO_4), образованном пересечением границ $\Sigma 3 - \Sigma 27b - R$ ($\Sigma > 49$) в 99.999% Ni; б) Соответствующее ориентационное соотношение, полученное с помощью электронного каналирования и вычисления U -матрицы, которое дает наиболее широко расположенные (т.е. энергетически выгодные) ряды внутренних зернограницных дислокаций для сопрягающихся поверхностей. Из девяти возможных значений характеристического тензора тройного стыка T_{123} (т.е., состоящего из последовательности возможных U -матриц в направлении против часовой стрелки), ни одна не является единичной, что говорит о невозможности баланса внутренних зернограницных дислокаций в точке стыка (U -линии по Боллманну).

[55] показало, что нескомпенсированные напряжения имеются на дисклинационных линиях (U -линиях). Клэрбрух и Форвуд [66] экспериментально (с помощью просвечивающей электронной микроскопии – ПЭМ) определили баланс внутренних дислокаций границ зерен в тройном стыке I -типа $\Sigma 3 - \Sigma 9 - \Sigma 27b$ в $\text{Cu} - 3\% \text{Si}$. В исследовании [55] были разрешимы вторичные зернограницные дислокации, возникающие из-за релаксаций.

П. Фортье, В. Миллер, К. Ост [67] с помощью дифракции рассеянных электронов получили ориентации границ зерен и тройных стыков в высокочистых меди и алюминии, и в сплавах медь–висмут. Эти данные были описаны с точки зрения геометрических моделей PCY, CAD и I -линий. Было также проведено компьютерное моделирование, и его результаты сравнивались с экспериментом. Характер распределения тройных стыков сильно зависел от характера распределения границ зерен и от присутствия специальных границ, таких как малоугловые и двойниковые. Увеличение числа специальных тройных стыков (которые состоят из 3 или 3 специальных границ, или описываются моделями CAD или I -линий) наблюдалось с увеличением числа и CAD-границ зерен, что подтверждается экспериментальными результатами и компьютерным моделированием. Также наблюдалось увеличение плотности тройных стыков с I -линиями с ростом числа малоугловых ($\Sigma 1$) границ в алюминии и двойниковых ($\Sigma 3$) границ в меди. Существование специальных тройных стыков тесно связано с присутствием смежных специальных границ. С увеличением доли PCY границ тройные стыки имеют большую вероятность образовывать структуры по моделям CAD и I -линий.

Структурными особенностями и несбалансированностью решеточных дислокаций объясняются возникновения полей внутренних напряжений в области тройных стыков [68]. Эти напряжения могут привести к расщеплению границ вблизи тройных стыков на поздних

стадиях высокотемпературных отжигов. Процессу может предшествовать переориентация части исходной границы (фасетирование) вдоль строго определенных кристаллографических плоскостей [69]. Расщепление границ приводит к появлению новых зерен в области стыков и, как показано в работе [70], этот процесс является, по всей видимости, одним из основных механизмов зародышеобразования при рекристаллизации и высокотемпературной деформации.

Сложное строение тройных стыков определяет и механические свойства материалов. Так, например, механические испытания тонких медных нитей, в которых отсутствуют тройные стыки («бамбуковая» структура), показывают, что прочность их вдвое выше, чем у нитей, имеющих тройные стыки [71]. Отмечается также и более низкая пластичность (в 3 – 10 раз, в зависимости от размера зерен) и почти втрое более низкий фон внутреннего трения [72].

Особенности строения тройных стыков приводят также к существенным различиям их диффузионных свойств по сравнению с таковыми для границ зерен. В работе [73] была исследована диффузия Zn по тройным стыкам в Al. Было показано, что коэффициент диффузии по тройным стыкам на три порядка выше, чем для границ зерен.

Теоретические исследования [12] нашли свое подтверждение в работах по молекулярно-динамическому моделированию подвижности тройных стыков. В работах М. Упманю [74] были рассчитаны подвижность тройных стыков и безразмерного параметра Λ . Модельная ячейка выбиралась так, чтобы удовлетворить условию стационарной миграции. Наблюдения угла в тройном стыке и профиля границ зерен подтверждают, что этот режим был достигнут. Были измерены равновесный угол в тройном стыке и углы в тройном стыке при его движении в зависимости от размера зерна и разориентации границ зерен. В большинстве случаев эти углы практически идентичны, хотя значительные отклонения наблюдались

для границ зерен с низкой величиной Σ . Стационарная подвижность тройных стыков была получена из измерений скорости изменения площади границ зерен при моделировании с тройным стыком и без него. Скорость тройного стыка оказалась обратно пропорциональной ширине зерна. Приведенная подвижность тройных стыков демонстрирует сильные изменения в зависимости от разориентации границ зерен с сильным минимумом при разориентациях соответствующих низким значениям Σ . Было показано, что тройные стыки оказывают сильное влияние на миграцию границ зерен при этих разориентациях (рис. 11).

Кинетические и термодинамические свойства тройных стыков были впервые изучены на движении индивидуальных тройных стыков в Zn 99.999% [20]. Были приготовлены образцы с заданными кристаллографическими параметрами, с конфигурацией описанной в [12].

Слежение за смещением и формой тройного стыка проводилось с помощью оптического микроскопа в поляризованном свете (рис. 12). Исследования проводились в температурном интервале 330 – 405°C. Было обнаружено, что с ростом температуры происходит увеличение угла θ в вершине тройного стыка (рис. 13). По уравнению (53) был рассчитан безразмерный параметр Λ . При низких температурах величина параметра Λ практически не менялась. При некоторой температуре (отличающейся в зависимости от кристаллографических параметров образца) значение параметра Λ резко возрастало на несколько порядков (рис. 14), что свидетельствовало о переходе от *стыковой* кинетики движения системы границ зерен с тройным стыком (когда движение определялось тормозящим влиянием тройного стыка на подвижность системы) к *граничной* (при этом подвижность определялась тормозящим влиянием границ зерен). Для расчета *стыковой* и *граничной* подвижности

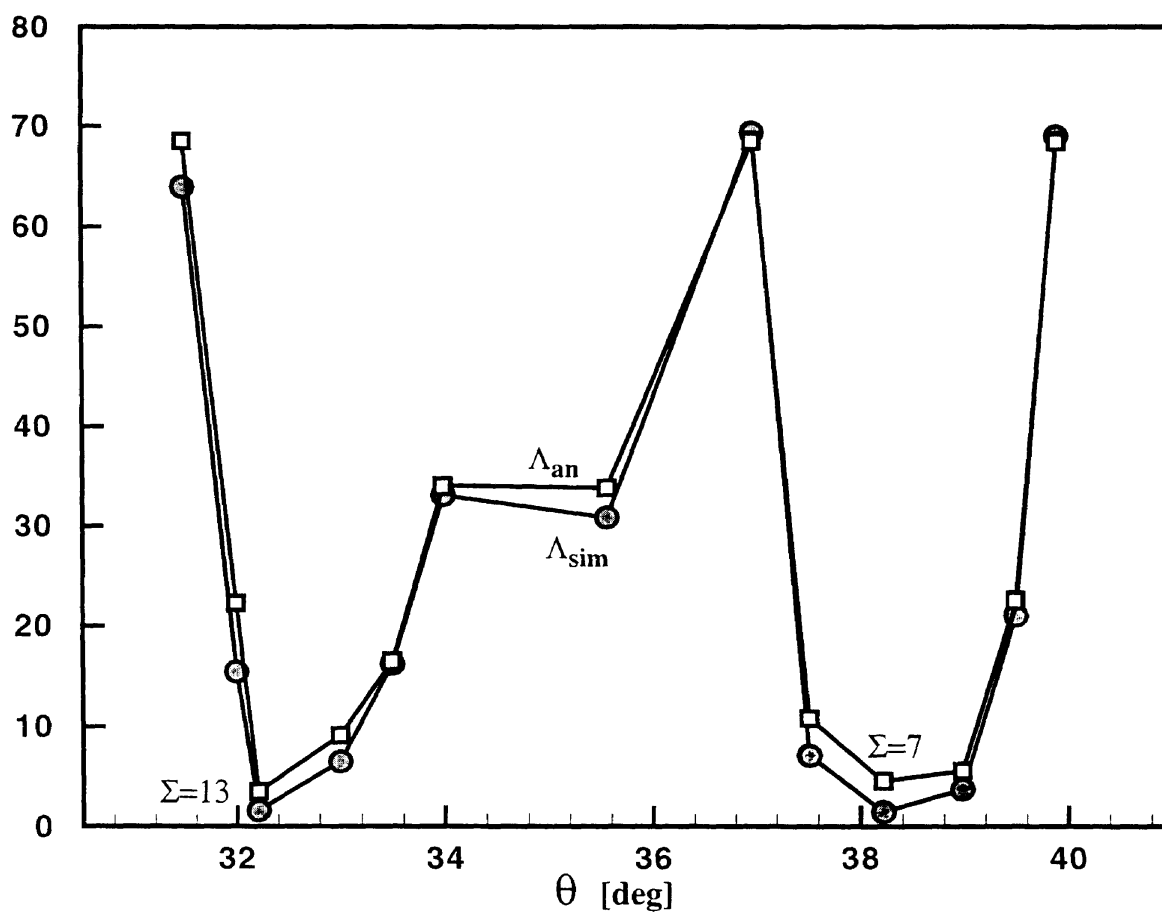


Рис. 11. Безразмерный критерий Λ в зависимости от разориентации границы ГЗ 3.

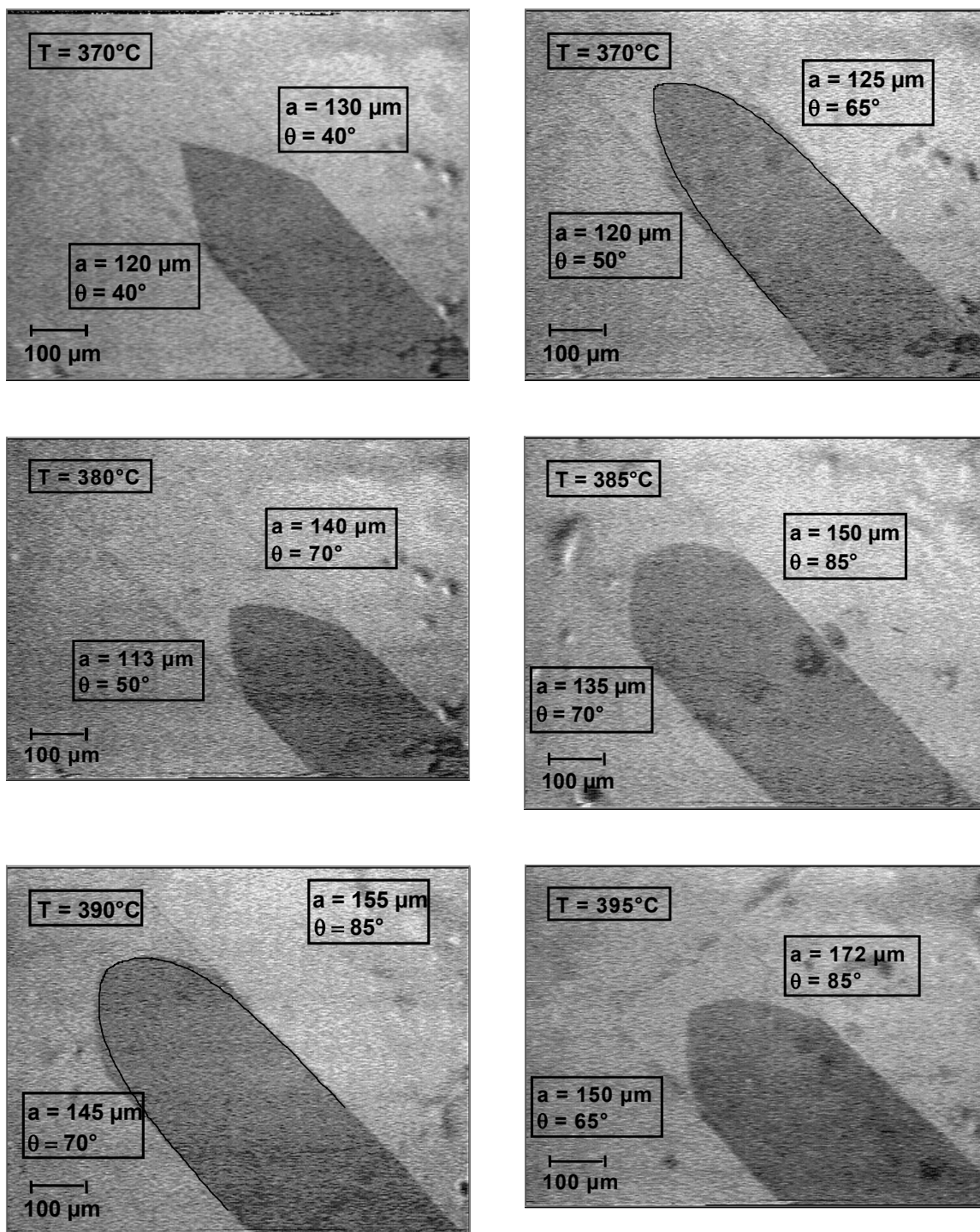


Рис. 12. Изменение угла в вершине движущегося тройного стыка при нагревании. Кинограмма образцов Zn с углами разориентации соседних зерен: $\varphi_1=56^\circ, \varphi_2=53^\circ, \varphi_3=3^\circ, \langle 1120 \rangle$.

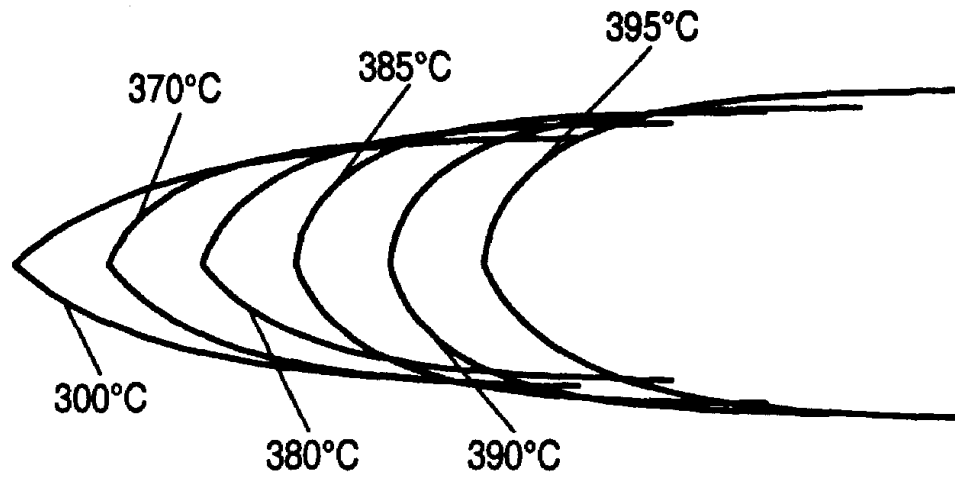
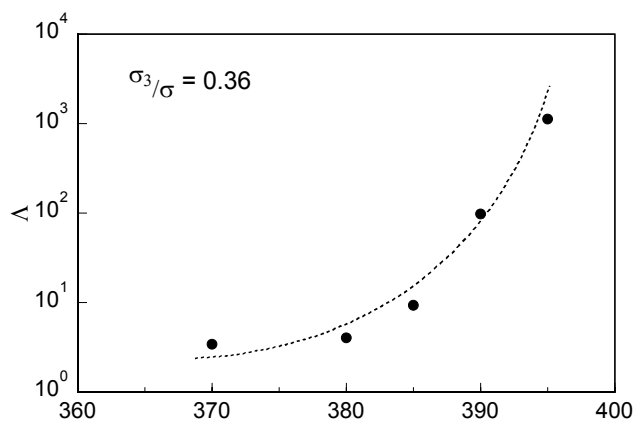
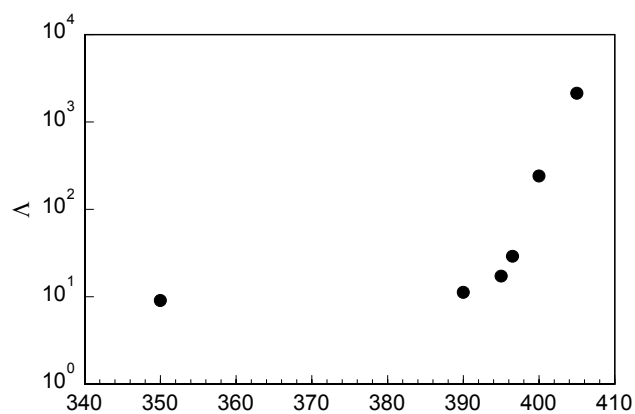


Рис. 13. Увеличение угла тройного стыка с возрастанием температуры.



а)



б)

Рис. 14. а) Температурная зависимость критерия Λ для трикристаллов \bar{Zn} с нормалью к плоскости поверхности $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ и углами $\varphi_1=56^\circ$, $\varphi_2=53^\circ$, $\varphi_3=3^\circ$.
 б) Температурная зависимость критерия Λ для трикристаллов Zn с нормалью к плоскости поверхности $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ и углами $\varphi_1=25^\circ$, $\varphi_2=23^\circ$, $\varphi_3=48^\circ$.

использовались выражения (54) и (55). Для удобства также применяли и выражение для приведенной подвижности:

$$A_{GB} = \frac{\nu a}{2\theta} = m_b \sigma_b = A_{GB0} e^{-\frac{H_{GB}}{kT}}, \quad (56)$$

$$A_{TJ} = \frac{\nu a}{2 \cos \theta - \sigma_3 / \sigma} = m_{TJ} \sigma_b a = A_{TJ0} e^{-\frac{H_{TJ}}{kT}}. \quad (57)$$

Рассчитанная энергия активации движения тройных стыков H_{TJ} была выше, чем энергия активации границ зерен H_{GB} .

Данный эксперимент впервые показал влияние тройных стыков на процесс роста зерен в поликристалле и наглядно убедил в необходимости учета влияния тройных стыков в процессе рекристаллизации.

1.3. Рост зерен в двумерных системах

1.3.1. Уравнение движения в модели одинаковых границ

Все попытки теоретического анализа процесса роста зерен явно или неявно основывались на представлении об одинаковых изотропных границах. Однако даже в рамках таких представлений система оказывается слишком сложной для непосредственного описания, и, приходится прибегать к дополнительным упрощениям.

Рассмотрим двумерный поликристалл и предположим, что:

- все границы обладают одинаковыми подвижностями и поверхностными натяжениями, независимо ни от разориентаций разделяемых зерен, ни от ориентации самих границ (таким образом, мы отвлекаемся от существования малоугловых границ, от различий между специальными границами и границами общего типа, а также от анизотропии поверхностного натяжения и подвижности);
- границы, перемещаясь по кристаллу, взаимодействуют только между собой; других дефектов, влияющих на движение нет;

- вероятность встречи двух зерен с близкими ориентациями и слияния их в одно мала, и такие процессы можно не рассматривать;
- подвижность границы не зависит от скорости ее движения;
- границы пересекаются только в тройных стыках; стыки более чем трех зерен неустойчивы и немедленно распадаются на тройные;
- тройные стыки в системе не тормозят движение границ. В них поддерживаются равновесные углы между сходящимися границами.

Совокупность этих предположений будем называть *моделью одинаковых границ*.

Уравнение движения границы в рамках этой модели можно записать в виде:

$$v_{GB} = -m_{GB}\sigma_b K \equiv -A_{GB}K, \quad (58)$$

где v_{GB} – нормальная скорость движения элемента границы, K – кривизна границы, A_{GB} – приведенная подвижность границы, равная произведению подвижности m_{GB} на поверхностное натяжение σ_b . Несмотря на кажущуюся простоту, (58) представляет собой сокращенную запись нелинейного дифференциального уравнения в частных производных второго порядка по координатам и первого – по времени.

Границы в процессе движения взаимодействуют между собой. Это взаимодействие локализовано, в тройных стыках зерен. Тройной стык сам по себе является элементом структуры поликристалла и характеризуется собственной подвижностью m_{TJ} . Уравнение движения стыка в модели одинаковых границ имеет вид:

$$\vec{v}_{TJ} = m_{TJ}\sigma_b \sum_{i=1}^3 \vec{\tau}_i, \quad (59)$$

где двумерный вектор \vec{v}_{TJ} – скорость стыка, а единичные векторы $\vec{\tau}_i$ направлены вдоль трех сходящихся в стыке границ.

Выражения типа (59) можно считать граничными условиями для уравнений движения границ (58). Векторное равенство (59) определяет в

каждом тройном стыке два условия. Но в стыках встречаются по три границы, и подсчет показывает, что условий необходимо тоже три. Третье условие имеет геометрическое происхождение – все три границы должны пересекаться в одной точке. В дифференциальной форме его можно записать в виде:

$$v_3 = v_2 + v_1 \quad (60)$$

Схема к граничным условиям представлена на рис.15.

1.3.2. Соотношение фон Нойманна – Маллинза

В рамках модели одинаковых границ еще в 1956 году Маллинзом [75] был получен важный результат, касающийся кинетики роста двумерного зерна.

Рассмотрим зерно с площадью S (Рис.16). За время dt каждая точка границы сдвинется по нормали на величину $v_{GB}dt$ так что скорость изменения площади выразится интегралом:

$$dS/dt = -\oint v dL, \quad (61)$$

где dL – элемент длины границы при обходе вокруг зерна. Подставляя v_{GB} из уравнения движения границы (58) и учитывая, что кривизна равна:

$$K = d\varphi/dL, \quad (62)$$

Здесь φ – угол наклона касательной в данной точке границы, получим

$$\frac{dS}{dt} = -A_{GB} \oint d\varphi. \quad (63)$$

Если бы зерно было ограничено гладкой линией, значение интеграла было бы равно 2π . Но при каждом переходе через тройной стык из интеграла вырезается интервал углов $\Delta\varphi = \pi/3$, так что

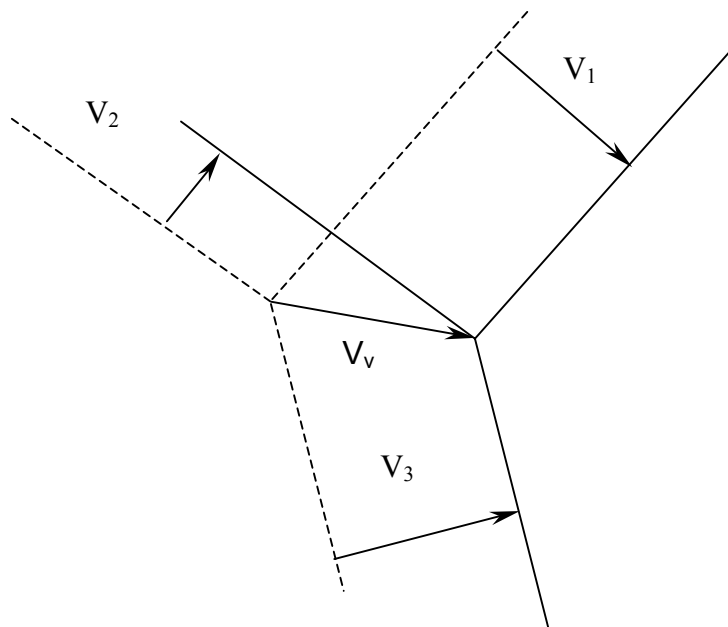


Рис. 15. Схема к граничным условиям уравнений (58) и (59).

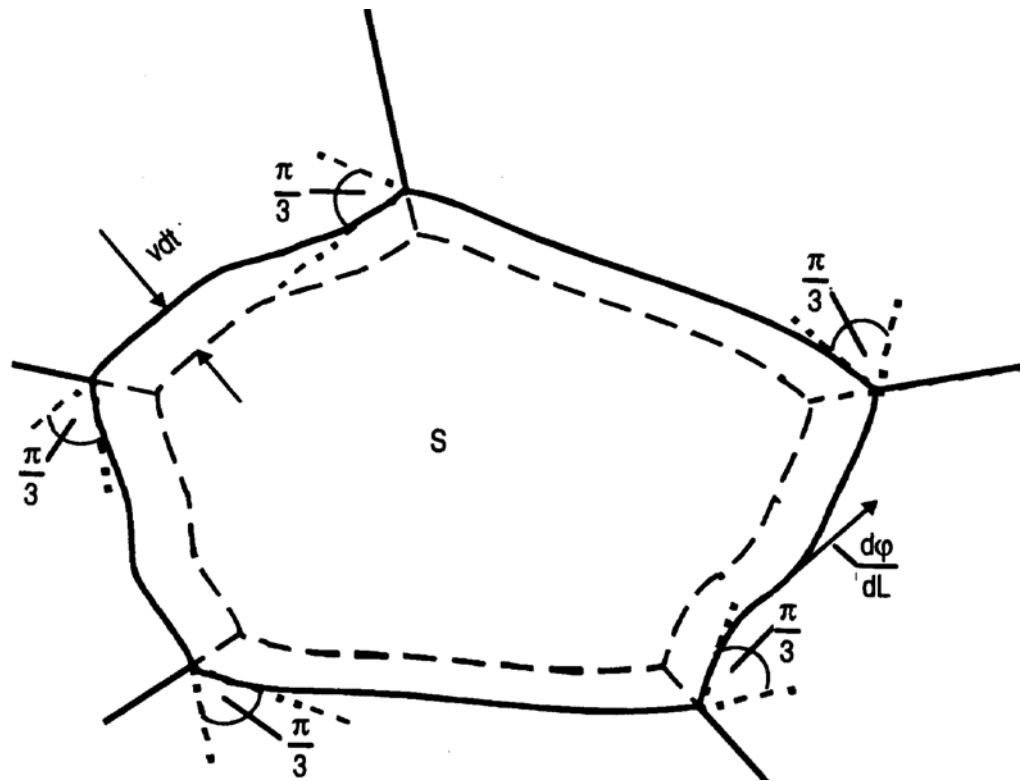


Рис. 16. Схема к вычислению скорости изменения площади зерна со временем.

$$dS/dt = -A_{GB}(2\pi - n\pi/3) = \frac{A_{GB}\pi}{3}(n-6), \quad (64)$$

где n – число принадлежащих зерну тройных стыков, называемое также номером топологического класса двумерного зерна. Полученное уравнение (64) известно как соотношение фон Нойманна – Маллинза.

Таким образом, в модели одинаковых границ с граничной кинетикой скорость изменения площади двумерного зерна не зависит:

- от формы его границ и от поведения соседних с ним зерен;
- от подвижности тройных стыков (т.е. тройные стыки имеют бесконечную подвижность и всегда подстраиваются под равновесное положение угла 120°);
- полностью определяется его локальной характеристикой – номером топологического класса n . Зерна с $n > 6$ растут, с $n < 6$ – уменьшаются.

1.3.3. Нормальный рост зерен

Соотношение фон Нойманна – Маллинза (64) свидетельствует, что естественными характеристиками двумерного зерна являются его площадь S и топологический класс n , при этом скорость изменения площади зерна зависит только от n и никак не связана с размером зерна, формой образующих его границ и соседних с ним зерен. Это делает параметры S и n удобными характеристиками зерна, на основании которых можно строить статистическое описание процесса. Теоретические и экспериментальные работы по описанию роста зерен в терминах «площадь– топологический класс» были сделаны Фрадковым и др. [76]. Проводились исследования стадии нормального роста зерен, при котором все характеристики системы сохраняются с точностью до масштаба, а средняя площадь зерна растет пропорционально времени.

Одним из важнейших признаков нормального роста зерен является так называемый параболический закон, т.е. линейное возрастание со временем квадрата среднего размера зерна. Этому соответствует линейное изменение средней площади зерна. Соответствующая зависимость показана на рис. 17 [77]. Дополнительным подтверждением является неизменность во времени распределения зерен по топологическим классам (рис. 18) и по нормированным площадям (рис. 19).

Распределение зерен по топологическим классам (рис. 18) может быть аппроксимировано кривой с максимумом, лежащим между значениями $n=5$ и $n=6$.

Распределение зерен по площадям (рис. 19) имеет монотонный характер. Оно не зависит от времени. Это распределение хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью:

$$f(S) = \frac{1}{\bar{S}} \exp(-S/\bar{S}) \quad (65)$$

Это видно из рис. 20, на котором показана зависимость от S/\bar{S} , но не плотности распределения, как на рис. 19, а накопленной частоты $\chi(S/\bar{S})$ ($\chi(S/\bar{S})$ – количество зерен, площадь которых не превосходит S) в соответствующих координатах. Что же касается распределения зерен по размерам, то оно должно иметь вид функции с максимумом. На рис. 21 представлено распределение зерен по размерам.

1.3.4. Учет тормозящего влияния тройных стыков в уравнении фон Нойманна – Маллинза

Все вышеописанные теории по росту зерен в двумерных системах не учитывают тормозящего влияния тройных стыков. Однако очевидно [20], что присутствие тройных стыков должно влиять на кинетику роста зерен.

Давайте рассмотрим систему, показанную на рис. 8 [12, 20]. Как видно из рис. 8, эта система состоит из трех зерен (трех границ зерен) с

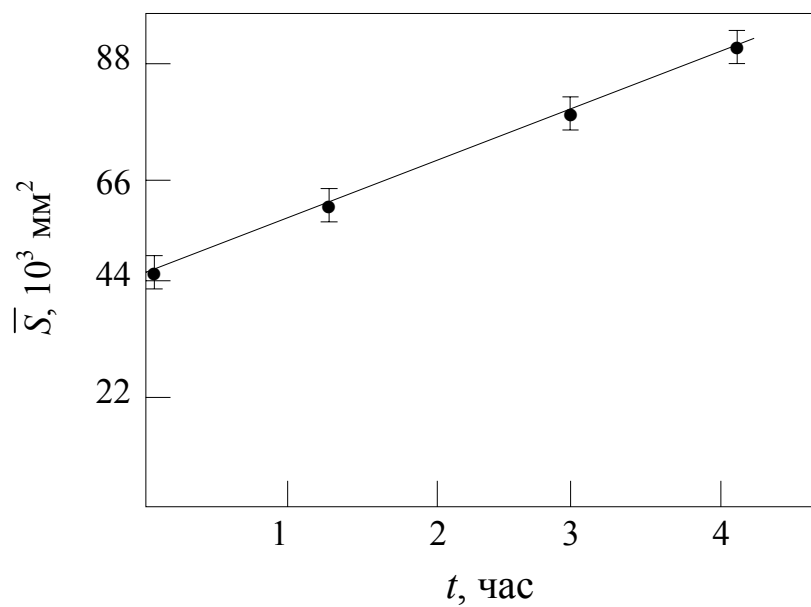


Рис. 17. Зависимость средней площади от времени.

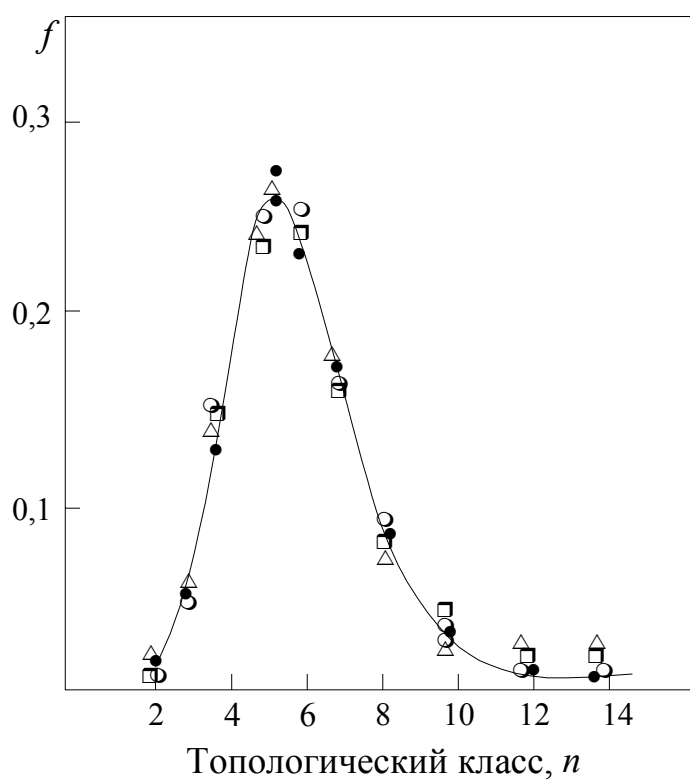


Рис. 18. Распределение зерен по топологическим классам для четырех времен \circ – $t=0$ ч.; \bullet – $t=1.5$ ч., \square – $t=3.25$ ч., Δ – $t=4.25$ ч.

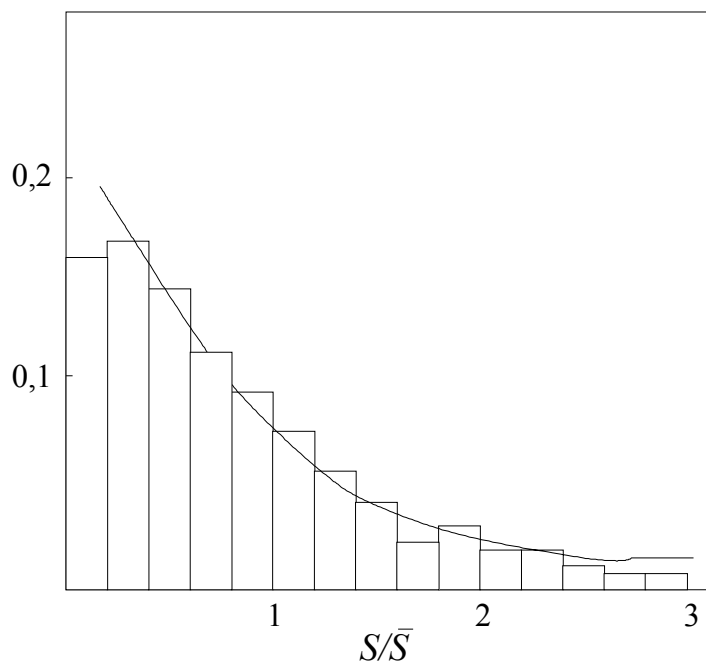


Рис. 19. Гистограмма распределения зерен по площадям.

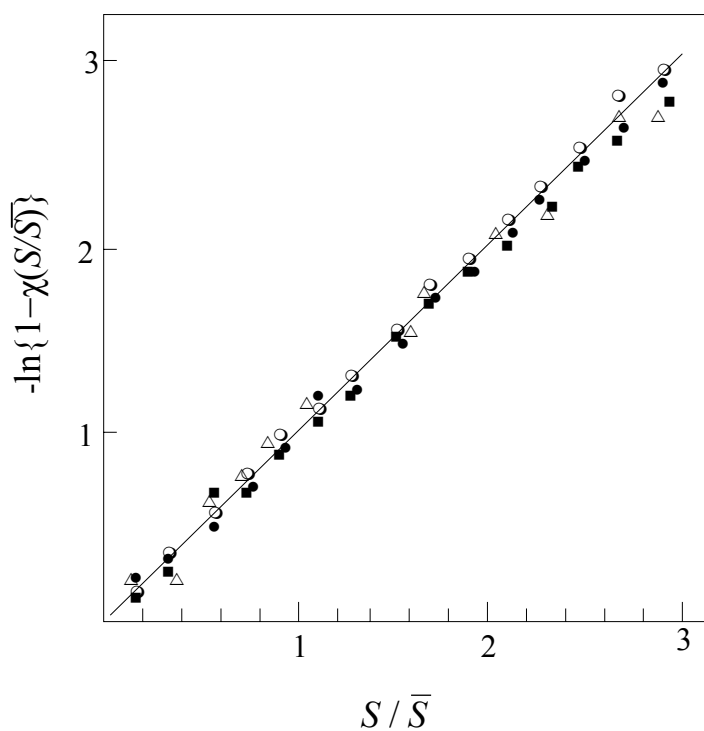


Рис. 20. Интегральная функция распределения зерен по площадям (накопленная частота).

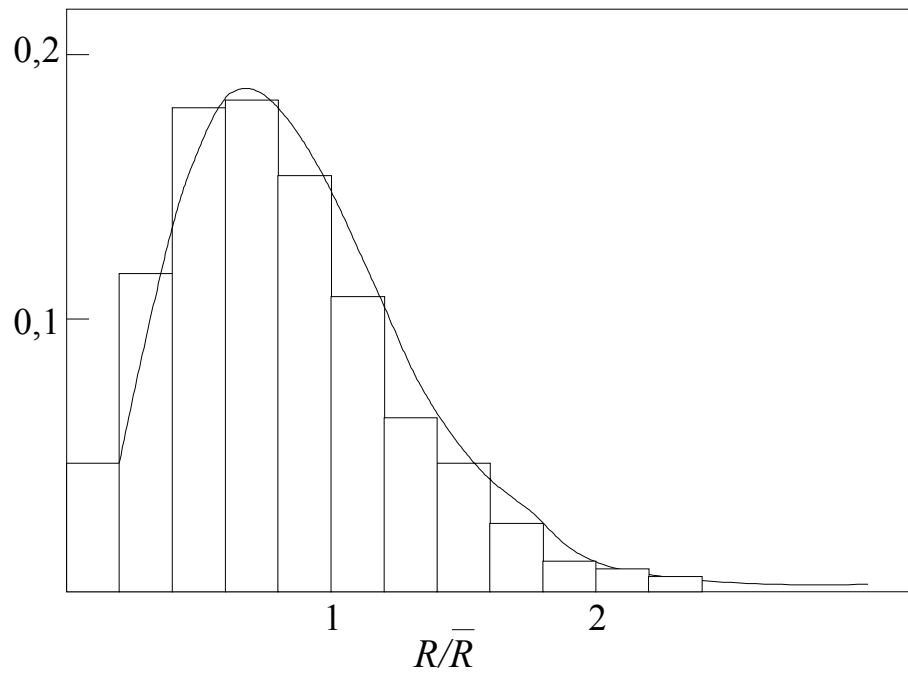


Рис. 21. Гистограмма распределения зерен по линейным размерам.

общим тройным стыком. В случае если тройной стык подвижен и не тормозит движение границ зерен, параметр Λ [уравнение (53)] стремится к бесконечности, и угол $\theta \rightarrow \pi/3$, т.е. к значению равновесного угла в тройном стыке в модели одинаковых границ зерен. Напротив, когда подвижность тройного стыка сравнительно низка (точнее, когда $m_{TJA} \ll m_{GB}$) величина $\theta \rightarrow 0$. Нужно особенно подчеркнуть, что величина угла θ полностью определяется безразмерным параметром Λ , который, в свою очередь, является функцией не только отношения подвижности тройного стыка и границы зерна, но также и размера зерна. В дальнейшем будет использоваться термин «тройной стык с малой подвижностью», подразумевая «низкое значение Λ ».

Теперь рассмотрим, как упомянутые результаты влияют на уравнение фон Нойманна – Маллинза (64). Для этого предположим, что влияние тройного стыка достаточно велико, но, несмотря на это, движение системы может рассматриваться как движение границ зерен, поскольку источником движущей силы является кривизна границ, т.е. роль тройных стыков сводится к изменению угла θ [78].

Одним из основополагающих в уравнение фон Нойманна – Маллинза является предположение, тройные стыки не тормозят движение границ зерен. Однако, тот факт, что кинетика тройных стыков может быть отличной от кинетики прилегающих границ, влияет на кинетику эволюции микроструктуры, что и сформулировано в виде уравнения фон Нойманна – Маллинза.

Скорость изменения площади для зерна с числом сторон $n < 6$ может быть выражена следующим образом:

$$\frac{dS}{dt} = -m_{GB} \sigma_b \oint d\varphi = -A_{GB} [2\pi - n(\pi - 2\theta)] = A_{GB} (\pi - 2\theta) \left(n - \frac{2\pi}{\pi - 2\theta} \right). \quad (66)$$

Поскольку ограниченная подвижность тройного стыка уменьшает стационарное значение θ по сравнению с равновесным значением, скорость

сокращения зерен с $n < 6$ уменьшается, как очевидно в случае, когда подвижность тройного стыка становится очень низкой. Другими словами, для зерен с $n < 6$ влияние подвижности тройного стыка сводится к замедлению эволюции зеренной структуры, уменьшая скорость исчезновения зерен с малым топологическим классом ($n < 6$).

Для зерен с топологическим классом большим, чем 6 рассмотрим стационарное движение системы границ зерен, показанной на рис. 22 с теми же предположениями, применимыми к предыдущему случаю, а именно, будем считать свойства границ зерен одинаковыми, а систему – квазидвумерной [43]. Стационарное движение такой системы определяется уравнение (50), только лишь с другими граничными и начальными условиями:

$$y'(0) = \infty, \quad (67)$$

$$y'(x_0) = \tan \theta, \quad (68)$$

$$y(0) = 0. \quad (69)$$

Скорость движения тройного стыка может быть выражена как

$$V_{TJ} = m_{TJ} \sigma_b (1 - 2 \cos \theta). \quad (70)$$

Как и в предыдущем случае, уравнения (43) и (67 – 69) дают полное решение рассматриваемой задачи.

$$y(x) = -\frac{x_0}{\ln \sin \theta} \arccos \left(e^{\frac{x}{x_0} \ln \sin \theta} \right). \quad (71)$$

Скорость стационарного движения системы

$$V = -\frac{m_b \sigma_b}{x_0} \ln \sin \theta. \quad (72)$$

Длина x_0 выполняет роль размера зерна a в предыдущем случае (рис. 22) или

$$y(x) = -\frac{x_0}{\ln \sin \theta} \arccos \left(e^{\frac{x}{x_0} \ln \sin \theta} \right) = -\frac{x_0}{\ln \sin \theta} (\pi/2 - \theta). \quad (73)$$

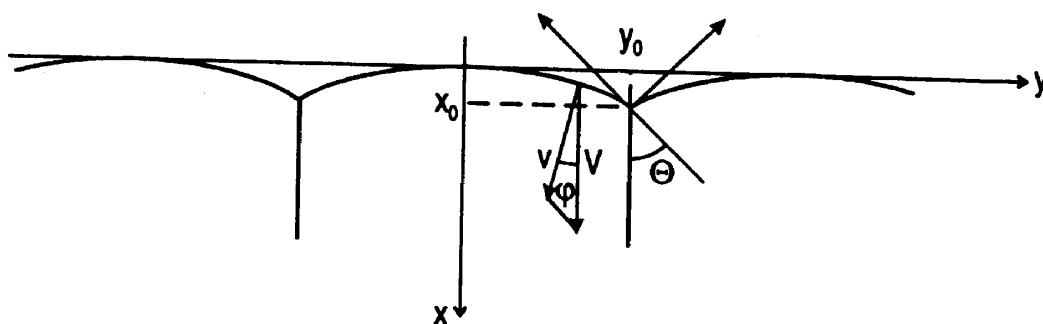


Рис. 22. Конфигурация границ зерен в тройном стыке при стационарном движении для $n > 6$.

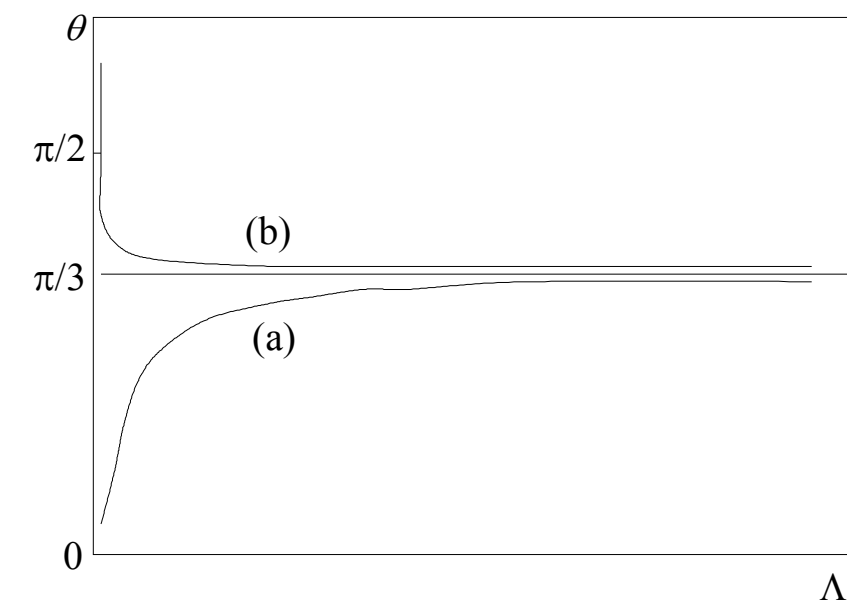


Рис. 23. Угол θ , как функция Λ . а) для $n < 6$, (60); $n > 6$ (71)

Из уравнений (70) и (67 – 69) мы получаем величину Λ , которая описывает влияние подвижности тройного стыка на миграцию границ зерен:

$$-\frac{\ln \sin \theta}{1 - 2 \cos \theta} = \frac{m_{TJ} x_0}{m_b} = \Lambda. \quad (74)$$

Очевидно, что для случая $\Lambda \gg 1$, когда подвижность границ определяет кинетику системы, угол θ стремится к своему равновесному значению $\pi/3$.

Кроме того, угол θ меняется, когда тройной стык с низкой подвижностью начинает тормозить движение системы границ зерен. Однако, как следует из уравнения (74) и рис. 23, в этом случае стационарное значение угла θ увеличивается по сравнению с равновесным. (Иначе тройной стык двигался бы в отрицательном направлении по оси x , увеличивая свободную энергию системы).

Для $\Lambda \ll 1$ угол θ [уравнение (73)] стремится к $\pi/2$. Зависимость $\theta = \theta(\Lambda)$ как для случая $n < 6$, так и для $n > 6$ показана на рис. 23.

Такое увеличение угла θ также уменьшает величину $(n - 2\pi/\theta)$ в уравнение (64), другими словами оно уменьшает «эффективную» величину топологического класса растущего зерна с $n > 6$. Соответственно, эволюция микроструктуры будет замедляться из-за торможения тройными стыками для любого с числом граней n . Единственное исключение представляет собой случай $n=6$, т.к. гексагональная зеренная структура становится неустойчивой, когда контактный угол $2\theta \neq 2\pi/3$. Поскольку действительная величина θ определяется подвижностью тройного стыка и границ зерен, а также размером зерна и не зависит от числа граней зерна, не существует границы, отделяющей сокращающиеся и растущие зерна в соответствии с их топологическим классом, такой как $n=6$ в модели фон Нойманна – Маллинза.

1.4. Постановка задачи

Процессы роста зерен в поликристалле обусловлены движением его структурных составляющих: границ зерен и тройных стыков. Учитывая, что границы зерен и тройные стыки имеют различную структуру [49 – 51] и свойства [70, 71], следует ожидать, что они будут участвовать в процессе рекристаллизации с разной степенью влияния. Поэтому изучение процессов на индивидуальных границах и тройных стыках получило такое распространение.

Долгое время считалось, что тройные стыки обладают бесконечной подвижностью, и их влияние не учитывалось при изучении тех или иных процессов. Однако данные, полученные на индивидуальных границах, не всегда удавалось согласовать с экспериментами на поликристаллах. Изучение тройных стыков как отдельных самостоятельных дефектов помогает понять причины такого расхождения. Несмотря на то, что тройной стык состоит из трех границ зерен и, стало быть, «наследует» их структурные особенности и свойства, при низких температурах [20] он проявляет себя как самостоятельный объект, требующий тщательного исследования.

К сожалению, остается неизвестной структура тройных стыков. Существуют лишь теоретические предположения о возможных вариантах сопряжения решеток [52]. Поэтому единственной возможностью понимания этого вопроса является предположение о структурных различиях в тройных стыках по изучению косвенных признаков (например, влиянию температуры и давления).

Целью настоящей работы было исследование движения индивидуальных тройных стыков с известными кристаллографическими параметрами как основы для понимания и построения общей теории роста зерен в поликристаллах. Второй частью работы было проведение экспериментов по росту зерен в поликристаллах в широких интервалах

температур и давления. Сопоставление данных, полученных на индивидуальных тройных стыках, с результатами на поликристаллах позволяет выявить степень участия тройных стыков в различных процессах на разных температурных стадиях. Для того, чтобы сравнение данных было корректным, эксперименты следует проводить на материале одинаковой чистоты.

Первая глава диссертации дает краткое описание известных к настоящему времени теоретических и экспериментальных работ по проблемам изучения закономерностей поведения индивидуальных тройных стыков и роста зерен в поликристаллических материалах.

Вторая глава посвящена методическим основам изучения подвижности тройных стыков с границами наклона в различных кристаллографических системах. Подробно описываются использованные в работе методики приготовления образцов для исследования, определения кристаллографических параметров образцов, фиксации положения и угла движущегося тройного стыка, измерения параметров подвижности.

В третьей главе приведены результаты исследования температурных зависимостей подвижности и ее параметров для тройных стыков с границами наклона в кристаллографических системах $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. На основании этих данных сделаны предположения о причинах существования высоко- и низкотемпературных участков движения тройного стыка. Приведены результаты исследований воздействия высокого гидростатического давления на подвижность тройного стыка.

В четвертой главе приведены данные по росту зерен в поликристаллических одно- и двумерных объектах. Полученные результаты сопоставляются с результатами по движению одиночных границ зерен и тройных стыков в Al и свидетельствуют о влиянии тройных стыков на рост зерен в поликристаллах при низких температурах. Рассматривается влияние размерного фактора на рост зерен в

поликристаллах. Исследуется влияние давления на рост зерен в тонких фольгах.

Глава 2. Методика и проведение экспериментов

2.1. Введение

Известны два способа изучения миграции системы границ зерен с тройными стыками: путем измерения среднего размера зерна при рекристаллизации в поликристалле и непосредственное изучение движения индивидуального тройного стыка. Из множества экспериментальных работ по влиянию тройных стыков на рост зерен и свойства поликристаллических материалов, большинство было выполнено на поликристаллах. Поскольку в них определяется результат влияния множества тройных стыков, интерпретация ведется с точки зрения некоторого усредненного тройного стыка. Полученные в последнее время экспериментальные данные по движению индивидуальных тройных стыков в Zn [20] показали, что в зависимости от кристаллографических параметров тройных стыков их свойства сильно различаются. Это означает, что стыки с различной кристаллографией вступают в процесс рекристаллизации на разных температурных стадиях. В зависимости от температуры отжига, движение тех или иных тройных стыков может оказывать существенное влияние на рост зерна в поликристалле. Именно поэтому особый интерес представляет исследование движения индивидуальных тройных стыков.

Эксперимент по изучению миграции тройного стыка должен удовлетворять ряду требований:

1. Параметры изучаемого тройного стыка (геометрические, примесные, кристаллографические) должны быть известны.
2. Высокое качествоготавливаемых образцов, устранение или строгий учет возмущающего влияния дефектов (вакансии, примесные атомы, дислокации, объемные включения, неровности внешней поверхности).

3. Методическая схема исследования тройного стыка должна позволять определить движущую силу миграции в каждый момент времени и менять ее в достаточно широких пределах.
4. Фиксация положения и формы тройного стыка должны быть достаточно частой, в пределах непрерывной.

Полученные данные по движению индивидуальных тройных стыков интересно сопоставить с результатами по росту зерен в поликристалле. Особый интерес представляют одномерные («бамбуковая» структура) и двумерные («паркетная» структура) поликристаллы. Основным преимуществом таких систем является возможность точного определения ориентации и разориентации соседних зерен, т.е. кристаллографические характеристики границ зерен и тройных стыков, образующих поликристалл. Эксперименты по росту зерен в двумерных системах позволяют также определить топологические характеристики зерен. Это дает возможность точно установить характер эволюции зеренной структуры, в частности, подтвердить стадию нормального роста зерен.

Еще одним объектом, где следует ожидать значительного влияния тройных стыков являются микро- и нанокристаллические материалы, поскольку доля тройных стыков там достаточно велика.

2.2. Получение образцов

2.2.1. Получение трикристаллов с тройным стыком

Для выращивания моно-, би- и трикристаллических образцов Al 99,999% (Таблица 1) методом направленной кристаллизации служит специальная полуавтоматическая печь, конструкция которой показана на рис. 24. Образец помещен в графитовую лодочку, которая фиксируется на держателе (рис. 25) при помощи скобок из нихромовой проволоки. Кристаллы выращивались в атмосфере высокочистого аргона.

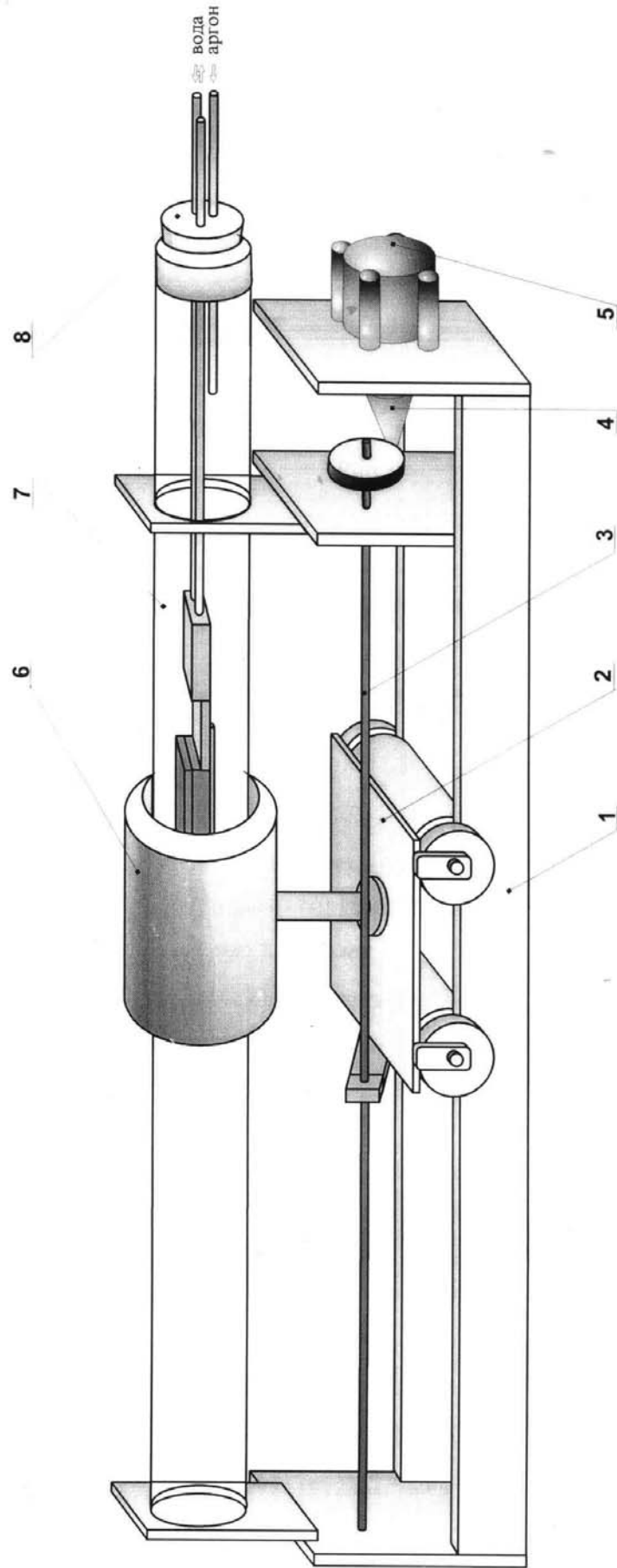


Рис. 24. Установка для выращивания кристаллов.

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



Рис. 25. Держатель с лодочкой.

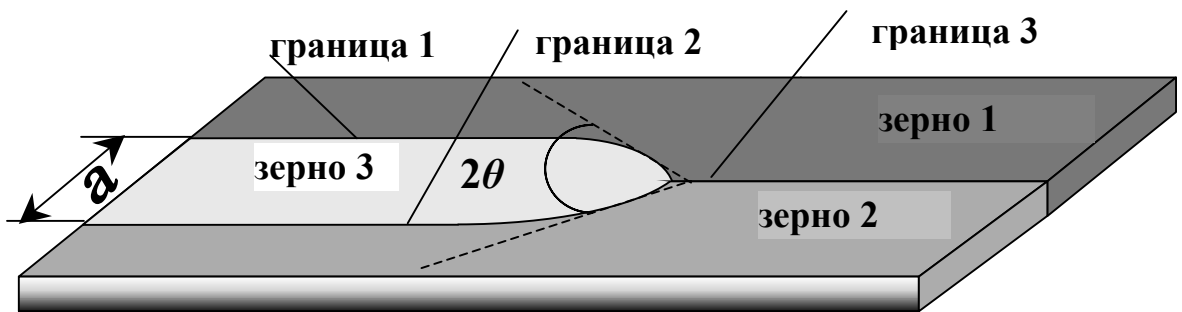


Рис. 26. Схема образца с тройным стыком.

В зависимости от изначально заданных параметров, выращиваются моно-, би-, а затем и трикристаллы алюминия. Нами были выбраны системы с границами наклона, переменными параметрами которых являются ось и угол разворота соседних зерен в кристаллах с нормалью к плоскости поверхности $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$. Схематически это показано на рис. 26.

Таблица.1. Примесный состав образцов алюминия.

Элемент	Cr	Fe	Mg	Zn	Mn	Si	Ca	P	Cu	K	Na	Pb
с, ppm	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	0,3	<1	0,3	<0,1	<1	<1	<0,1

а) Получение монокристаллических затравок и выращивание плоских монокристаллов

Схему получения монокристалла можно представить следующим образом:

- вырезается затравка, нижняя плоскость которой соответствует нужной для плоского монокристалла;
- затравка приваривается к плоской поликристаллической заготовке;
- выращивается плоский монокристалл (рис. 27);

Затравки к заготовке приваривались на специальной установке (рис. 28).

Перед приваркой заготовка и затравка обрабатываются в реактиве № 2 (Таблица 2), промываются в воде и высушиваются. В процессе приварки с расплавленных частей затравки и заготовки острой иглой удаляется оставшийся слой окисла, и они соединяются. Чтобы при выращивании частицы окисла и неровности поверхности не служили местами зарождения «паразитных» зерен, следует добиваться как можно более ровной поверхности шва.



Рис.27. Схема приготовления монокристалла.

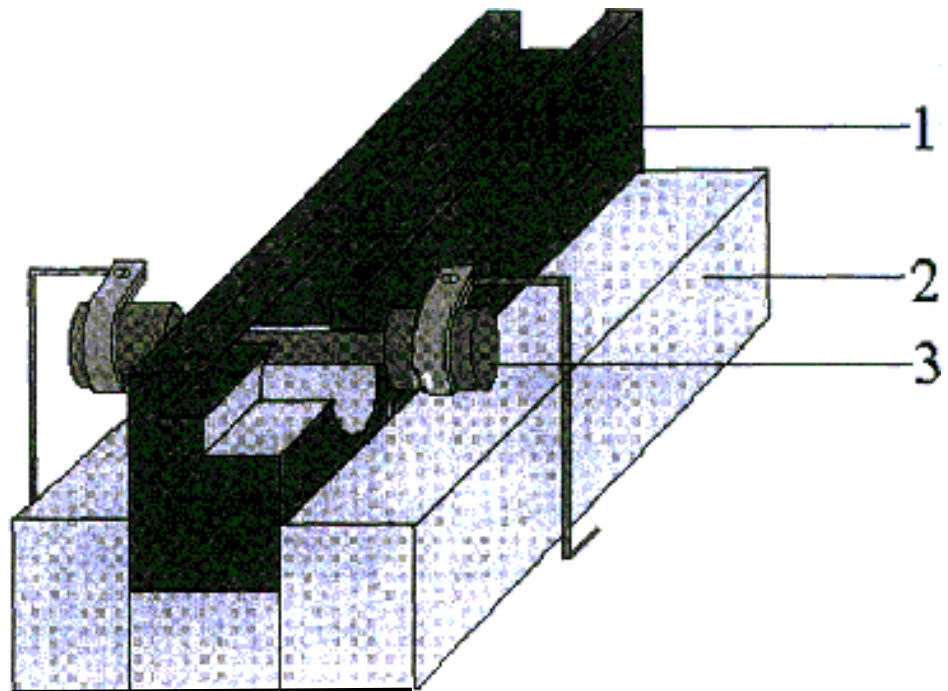


Рис. 28. Приварочная печь.

Таблица 2. Составы реактивов, режимы травления и электрополировки алюминиевых образцов.

Обозначение реактива	Состав реактива, мл	Цель обработки	Режим обработки				
			Материал катода	Напряжение, В	Плотность тока, А/см ²	Время обработки, с	Температура, °С*
№ 1	25% HClO ₄ 75% C ₂ H ₅ OH	Полировка поверхности	X18H9T	5÷12	0,3÷0,4	100÷400	30
№2	47% HCl 50% HNO ₃ 3% HF	Очистка поверхности образца, удаление наклепанного слоя, выявление структуры				20÷30	20÷30

*Примечание. HClO₄ должна иметь концентрацию не ниже 70%, пинцет платиновый, при температуре реактива больше 35°С взрывоопасен.

б) Получение бикристаллических затравок и выращивание плоских бикристаллов с границей наклона, идущей вдоль направления роста

Бикристалл выращивается от двух монокристаллических затравок (рис. 29). Для бездеформационной резки используется электроискровой станок. В зависимости от того, какие углы разворота соседних зерен заданы изначально, можно применять различные способы «раскроя» затравок. Если требуется получить бикристалл с симметричной границей, то можно разрезать монокристаллическую затравку под нужным углом на две части и затем сложить по плоскости разреза, перевернув одну из затравок на 180° . При этом совершается только один разрез, что позволяет избежать лишней деформации затравки. В результате, граница бикристалла оказывается строго симметричной, а угол разориентации бикристалла равен удвоенному углу между направлением плоскости реза и направлением плоскости, относительно которой мы хотим получить симметричную границу [79]. Граница может быть несимметричной, тогда затравки привариваются под необходимыми углами. Чтобы граница бикристалла не отклонялась от изначально заданного положения, в поликристаллической заготовке предварительно делается разрез (рис. 30).

в) Приготовление затравок и выращивание плоских трикристаллов. Получение тройных стыков

От бикристалла отрезается затравка, в середине делается такой вырез, чтобы туда могла поместиться монокристаллическая затравка. После чего обе затравки привариваются к поликристаллической заготовке. В область приварки делается надрез (рис. 31, 32). В зависимости от изначально заданных параметров можно получать симметричные и несимметричные границы. Среднее зерно в трикристалле прорастает до конца кристалла, при этом плоскости границы параллельны направлению роста и перпендикулярны поверхности образца.

Для получения образцов с тройным стыком из трикристалла, существует два основных метода: метод миграции и метод плавления. В

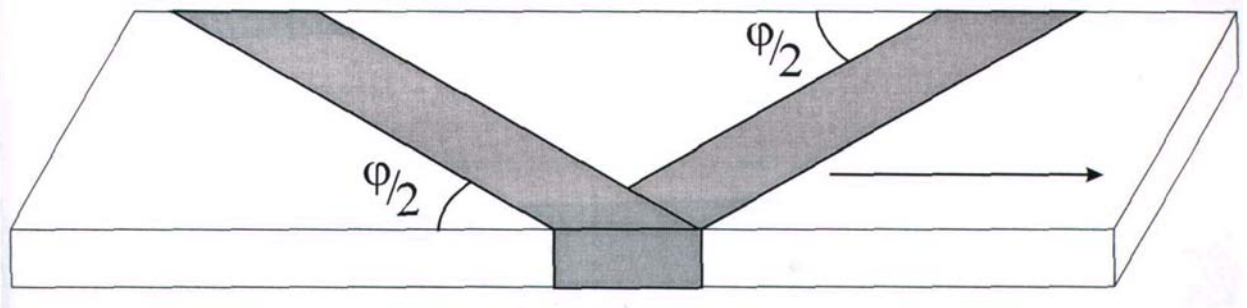


Рис. 29. Способ раскря затравок для бикристалла.

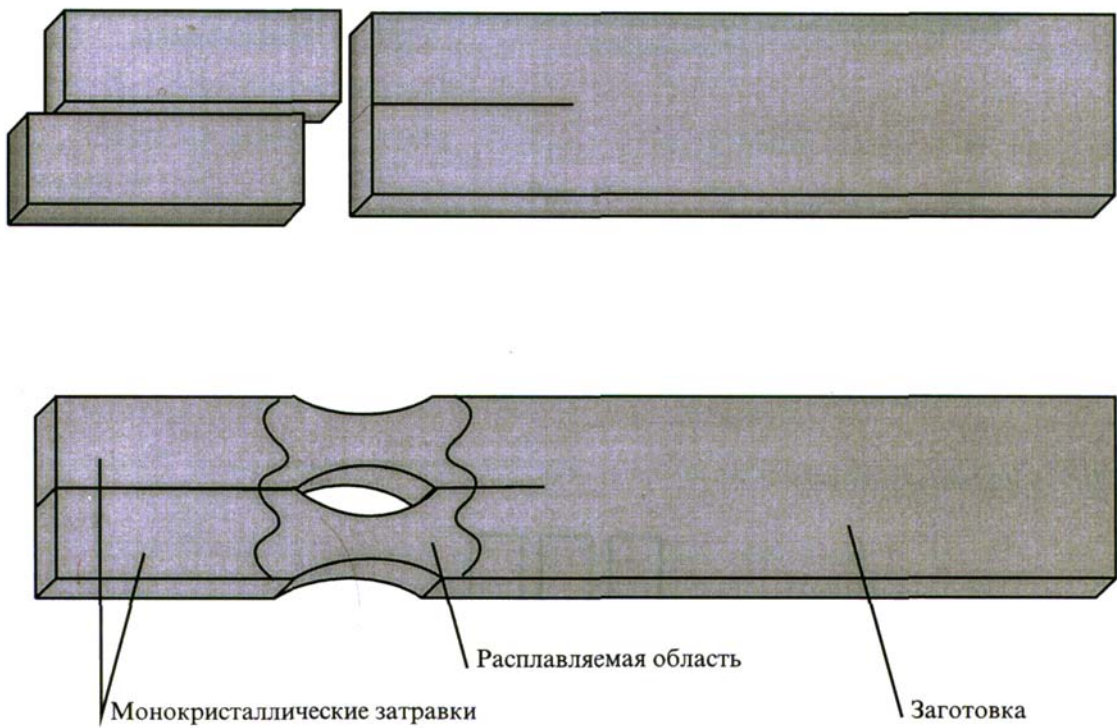


Рис. 30. Приготовление бикристалла.



Рис. 31. а) Бикристаллическая затравка.

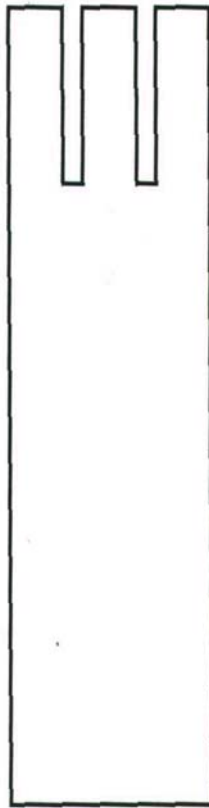


Рис. 31. б) Заготовка для трикристалла.

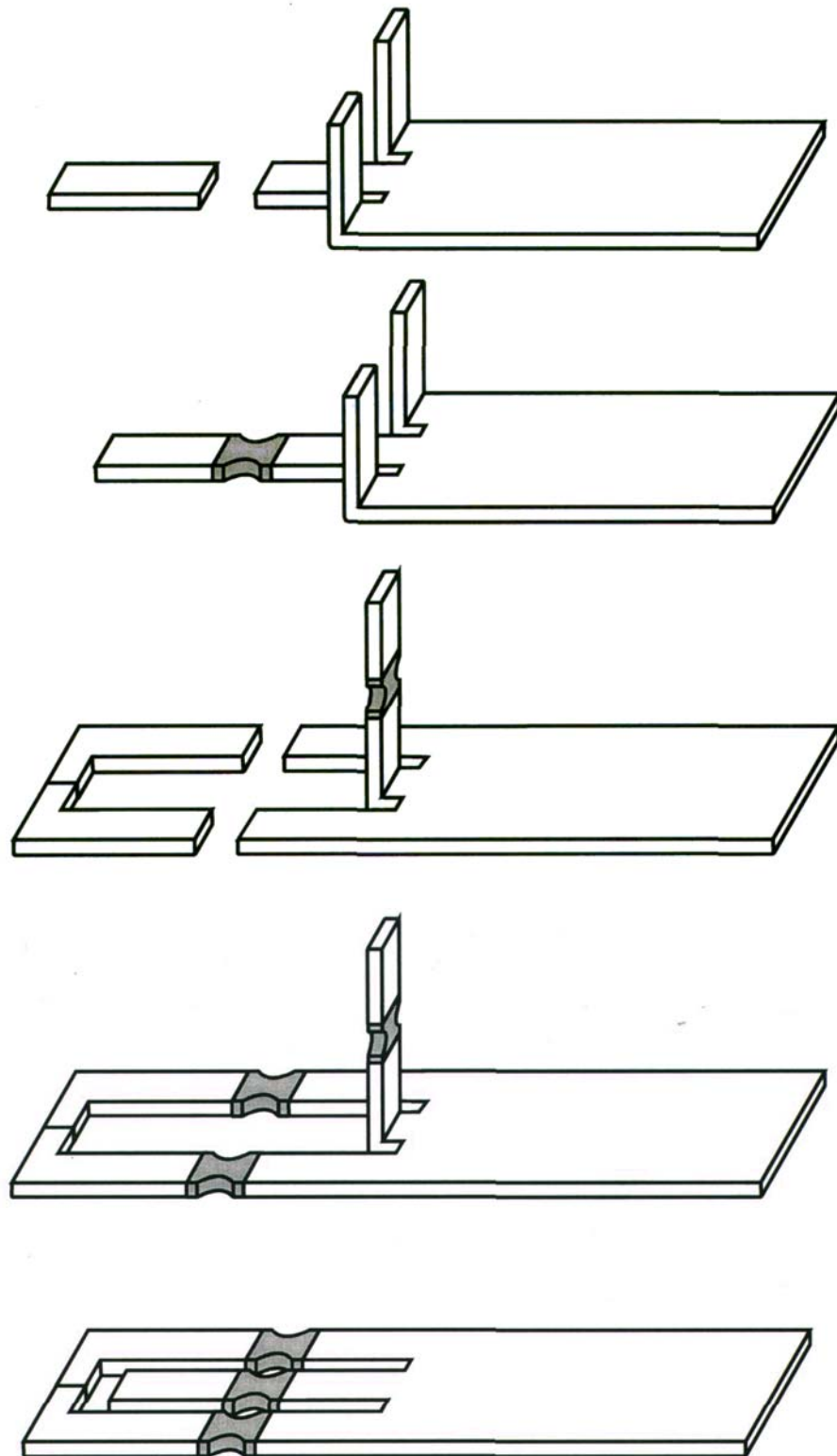


Рис.32. Схема приготовления трикристалла.

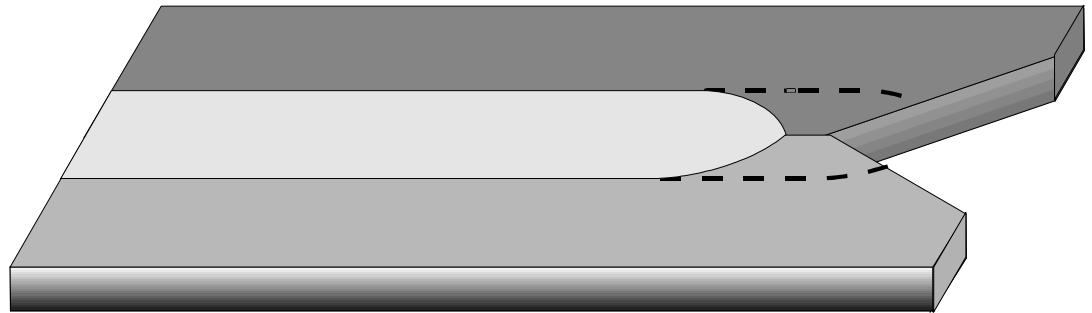


Рис. 33. Схема метода миграции для получения тройного стыка.

методе миграции на образце делается клиновидный вырез (рис. 33) и при нагреве, две границы мигрируют по сторонам этого выреза, пока не сомкнутся у его вершины. Сущность метода плавления заключается в том, что если каким-либо образом частично расплавить образец так, что обе границы встретят искривленный фронт кристаллизации, центр кривизны которого находится в пределах образца, то при охлаждении, образец кристаллизуется так, что направление границы совпадает с направлением теплоотвода, и обе границы «растут» к центру кривизны, где они и встречаются (рис. 34). Приготовленный таким образом образец шлифуется и полируется в реактиве №1. Схематически кристалл с тройным стыком представлен на рис. 35.

г) Определение ориентации и разориентации кристаллов

Кроме обычного рентгеновского метода, ориентация затравки и выращенных кристаллов определялись методом получения картин каналирования с избранной площади в сканирующем электронном микроскопе и методом оптического ориентирования.

Использование картин каналирования. Преимущества этого метода заключаются в том, что возможно не только с высокой точностью определить ориентацию плоскости поверхности, но и угол разориентации между соседними зернами, а также степень совершенства кристаллов. Было установлено соответствие между линейным расстоянием от центра экрана до выхода оси зоны на картине каналирования и углом отклонения плоскости поверхности образца от плоскости, соответствующей этой оси зоны. Для границ наклона (при переходе от одного зерна к другому) на границе между зернами картинка поворачивается на угол, соответствующий углу разориентации соседних зерен.

Метод оптического ориентирования. Этот метод позволяет по отклонению центра отраженной на экране фигуры от центра экрана,

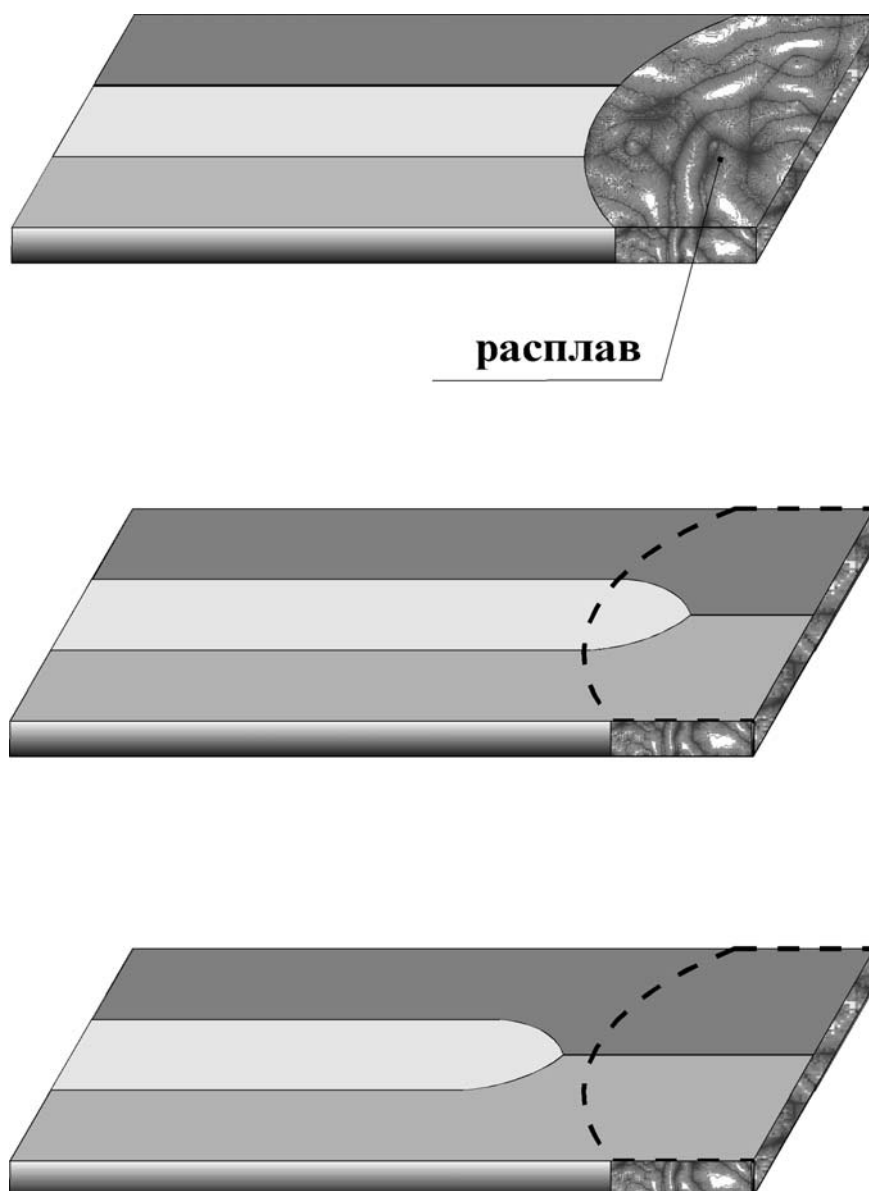


Рис. 34. Схема метода плавления для получения тройного стыка.

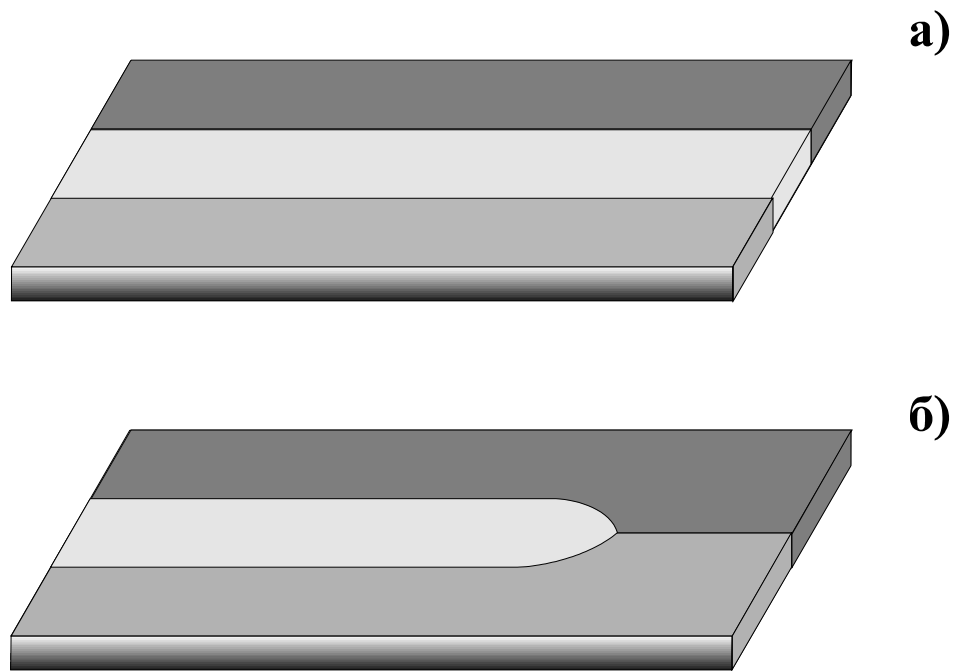


Рис. 35. Внешний вид образцов:
а) трикристалла; б) трикристалла с тройным стыком.

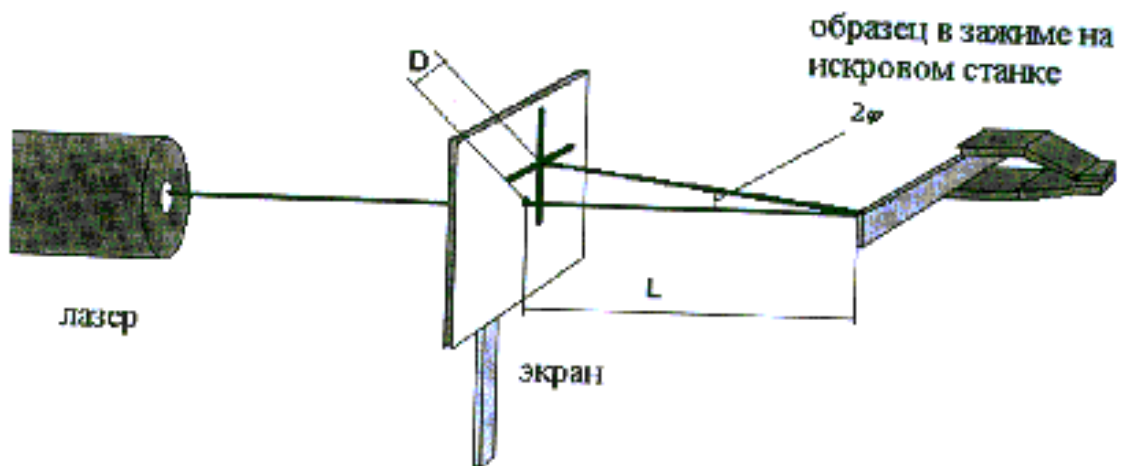
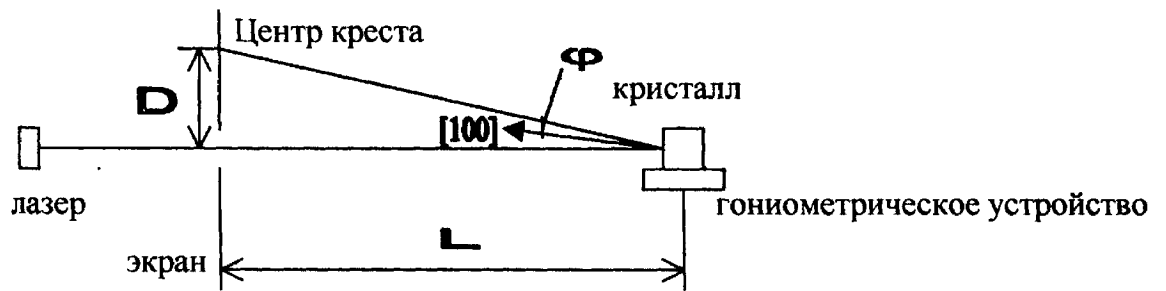


Рис. 36. Схема метода оптического ориентирования.

D – расстояние от центра световой фигуры до центра экрана;

L – расстояние от экрана до образца;

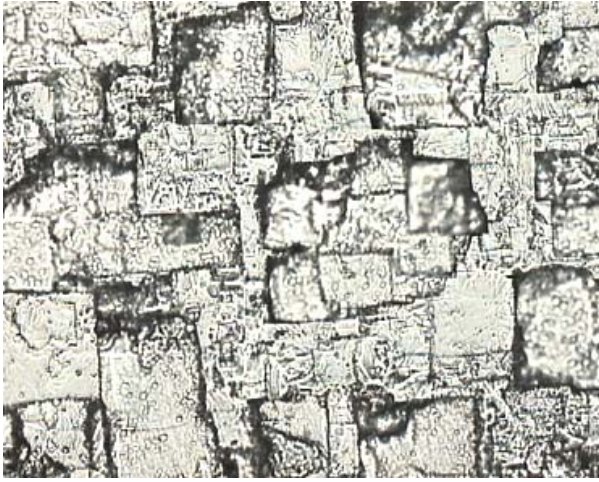
φ – угол между нормалью к плоскости поверхности кристалла и направлением $[100]$ в кристалле.

определить степень совершенства кристалла (рис. 36). Однако неудобство данного метода состоит в том, что наиболее четкие фигуры получались только от поверхности образца с нормалью к плоскости поверхности $\langle 100 \rangle$. На основе имеющихся в литературе данных [80–82] были разработаны дополнительные реактивы для получения четких световых фигур [83] (рис. 37):

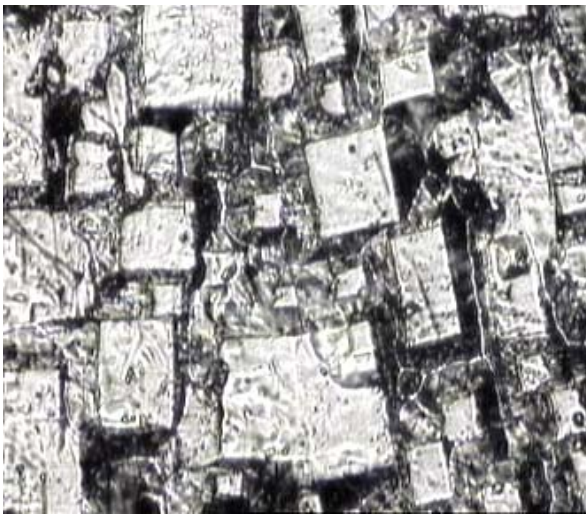
1. 9ч. HCl + 3ч. HNO₃ + 0,5ч. HF, время травления в реактиве 15 – 20 минут. Получается четкая световая фигура в виде креста на расстоянии «образец – экран» 120 мм.
2. 9ч. HCl + 3ч. HNO₃, время травления в реактиве около 20 минут. Получается световая фигура в виде креста на расстоянии «образец – экран» 200 мм.

2.2.2. Приготовление образцов с бамбуковой структурой

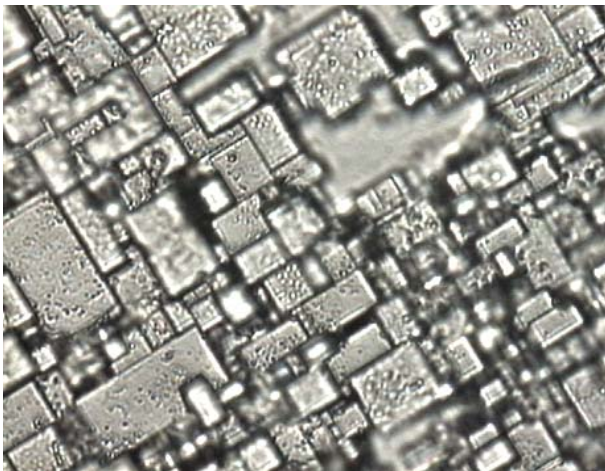
Термин «бамбуковая структура» используется для описания структуры, два размера которой значительно меньше третьего (рис. 38). Каждое зерно в этой структуре имеет только два соседних зерна вдоль оси образца. Обычно образцы с такой структурой получают волочением с различной степенью обжатия, а затем отжигают [84]. В наших экспериментах подобную структуру получали, отрезая стержни сечением $1 \times 1 \text{ мм}^2$ от прокатанных поли- и монокристаллов Al 99,999% ($\epsilon=75\%$). Затем образцы отжигались 30 минут при 550°C для получения начальной структуры. Такая термомеханическая обработка была необходима для того, чтобы сравнить полученные данные по росту зерен в одномерных поликристаллах с данными по росту зерен на полученных таким же образом кристаллах с двумерной структурой. Для визуализации начальной зеренной структуры использовали реактив № 2 (Таблица 2).



Поверхность монокристалла (100). Получена при обработке в травителе 9ч. HCl+3ч. HNO₃. Дает четкую световую фигуру на расстояниях ~ 200мм.



Поверхность бикристалла (100). Получена при обработке в травителе 9ч. HCl+3ч. HNO₃. Дает возможность определить разориентацию двух зерен.



Поверхность монокристалла (100). Получена при обработке в травителе 9ч. HCl+3ч. HNO₃+0.5ч. HF. Дает четкую световую фигуру на меньших расстояниях.

Рис. 37. Поверхность кристаллов, подготовленных для оптического ориентирования.

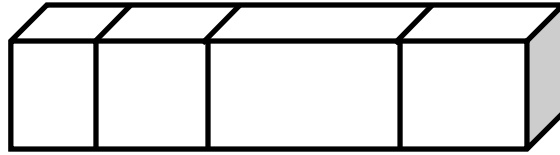


Рис. 38. Схема поликристалла с «бамбуковой» структурой.

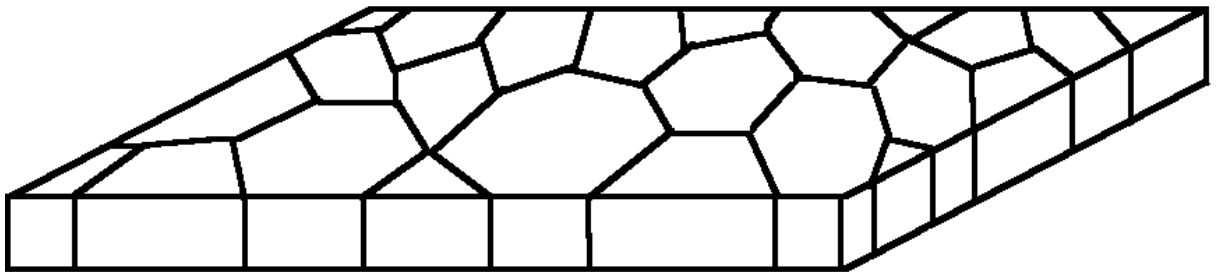


Рис. 39. Схема поликристалла с «паркетной» структурой.

2.2.3. Получение образцов с паркетной структурой

Термин 2-D или «паркетная структура» используется для описания структуры поликристалла, когда границы зерен перпендикулярны поверхности образца. Зерна прорастают насквозь, и их размер сравним с толщиной образца (рис. 39). Для достижения однородности деформации использовался метод холодной прокатки. С целью сокращения времени окончания первичной рекристаллизации использовались высокие степени деформации (не ниже $\varepsilon=60 - 75\%$). Для визуализации начальной зеренной структуры использовали реактив № 2 (Таблица 2). В результате визуального контроля выбирались образцы, где разброс в величине среднего размера зерна не превышал 8 – 10% для каждой серии образцов. Разнотолщинность поликристаллов не превосходила $\pm 8\%$.

а) Получение 2-D алюминиевых фольг

Фольги Al 99,999% были получены холодной прокаткой ($\varepsilon=90 - 95\%$) поликристаллического алюминия и отожжены для получения начальной структуры при 560°C в течение 20 минут. Средняя начальная площадь зерен составляла 0,025мм², толщина фольги составляла ~ 0,1 – 0,12 мм.

б) Получение 2-D алюминиевых пластин

Пластины Al 99,999% были получены холодной прокаткой ($\varepsilon=75\%$) поликристаллического алюминия и монокристаллов алюминия [плоскости прокатки: (100), (110) и (111)], а затем отожжены для получения начальной структуры при 550°C в течение 30 минут. Толщина пластин составляла ~ 1 мм.

2.3. Изучение влияние температуры на движение индивидуальных тройных стыков и рост зерен в поликристаллах

2.3.1. Изучение движения индивидуальных тройных стыков

Скорость перемещения тройного стыка определяется как смещение Δx сегмента поверхности в направлении нормали к нему за интервал времени Δt : $v = \Delta x / \Delta t$. Для этого необходимо установить положение этого сегмента. Существует два пути для определения скорости движения тройного стыка.

а) Метод последовательных измерений скорости без визуального слежения за смещением тройного стыка

Положение тройного стыка в этом эксперименте может быть выявлено с помощью канавки термического или химического травления рис. 40. Канавку травления можно наблюдать в оптическом микроскопе. Преимуществом этого метода изучения движения тройного стыка является его простота, но главный недостаток заключается в необходимости усреднять измеренную скорость миграции за большой промежуток времени между последующими измерениями.

б) Непрерывный метод

Для изучения характеристик миграции индивидуальных тройных стыков мы проводили последовательные высокотемпературные отжиги образцов и фиксировали смещение тройного стыка во времени с помощью рентгеновской установки, созданной на основе метода непрерывного автоматического слежения за движением границ раздела в твердых телах [35, 85].

Положение тройного стыка может быть определено по изменению физического свойства, связанного с изменением ориентации кристалла. Существует множество методик для распознавания различных ориентировок кристалла (или фазы), такие как отражение поляризованного



0,5 мм

Рис. 40. Форма тройного стыка, полученная с помощью химического и термического травления.

света [20], фотоэмиссия [86], рентгеновская топография [33, 34], дифракция рентгеновских лучей.

Описываемый прибор использует дифракцию рентгеновских лучей для определения положения зерна. Эта методика очень чувствительна к структуре и ориентации кристаллического материала и, следовательно, она должна быть удобна для обнаружения различий структуры или ориентации кристалла.

Основные принципы и устройство.

Принципиальная схема метода изображена на рис. 41 и впервые была описана в работах [35, 87]. Образец, состоящий из двух по-разному ориентированных кристаллов, освещается монохроматическим пучком рентгеновских лучей так, что один из кристаллов (А) находится в брэгговском положении, а второй (В) – нет. Линейное сканирование в направлении перпендикулярном границе выявляет сильный градиент интенсивности рентгеновского пучка, как показано на рис. 41. Максимальная интенсивность I_0 регистрируется, пока пятно от пучка находится строго на поверхности кристалла А. При пересечении границы между кристаллами А и В интенсивность уменьшается с уменьшением площади пятна на кристалле А. После того, как пятно полностью переместится на кристалл В, измеряемая интенсивность равна I_U . Положение границы может быть связана с точкой, в которой наблюдается интенсивность $I_M=(I_0+I_U)/2$. При движении границы образец должен непрерывно смещаться, так чтобы измеренная интенсивность отраженного рентгеновского пучка оставалась постоянной. Таким образом, скорость движущейся границы в любой момент равна скорости перемещения образца.

Прибор был сконструирован и изготовлен специально для исследования границ зерен [35]. На рис. 42 показана схема прибора для

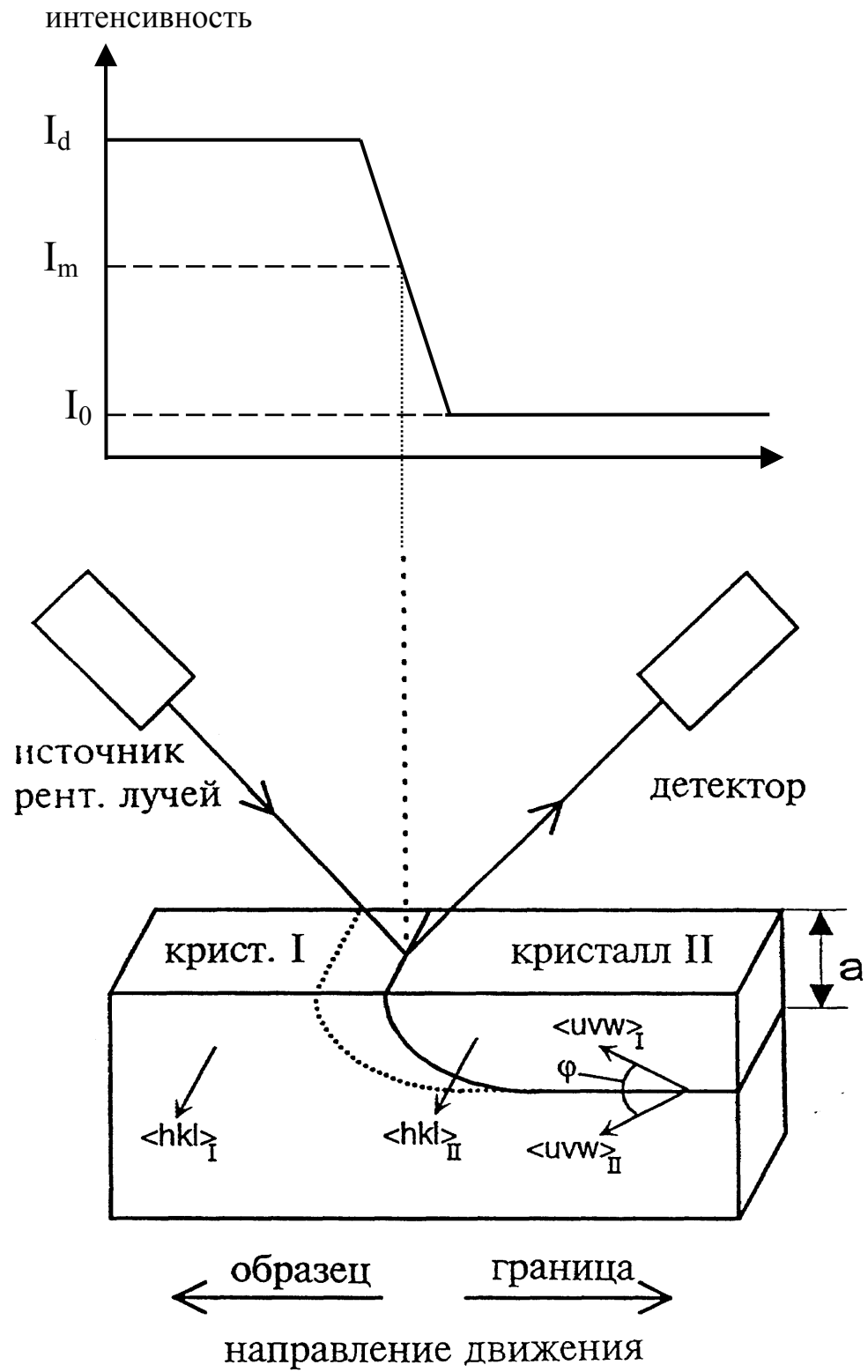


Рис. 41. Схема метода непрерывного слежения за миграцией границы зерна.

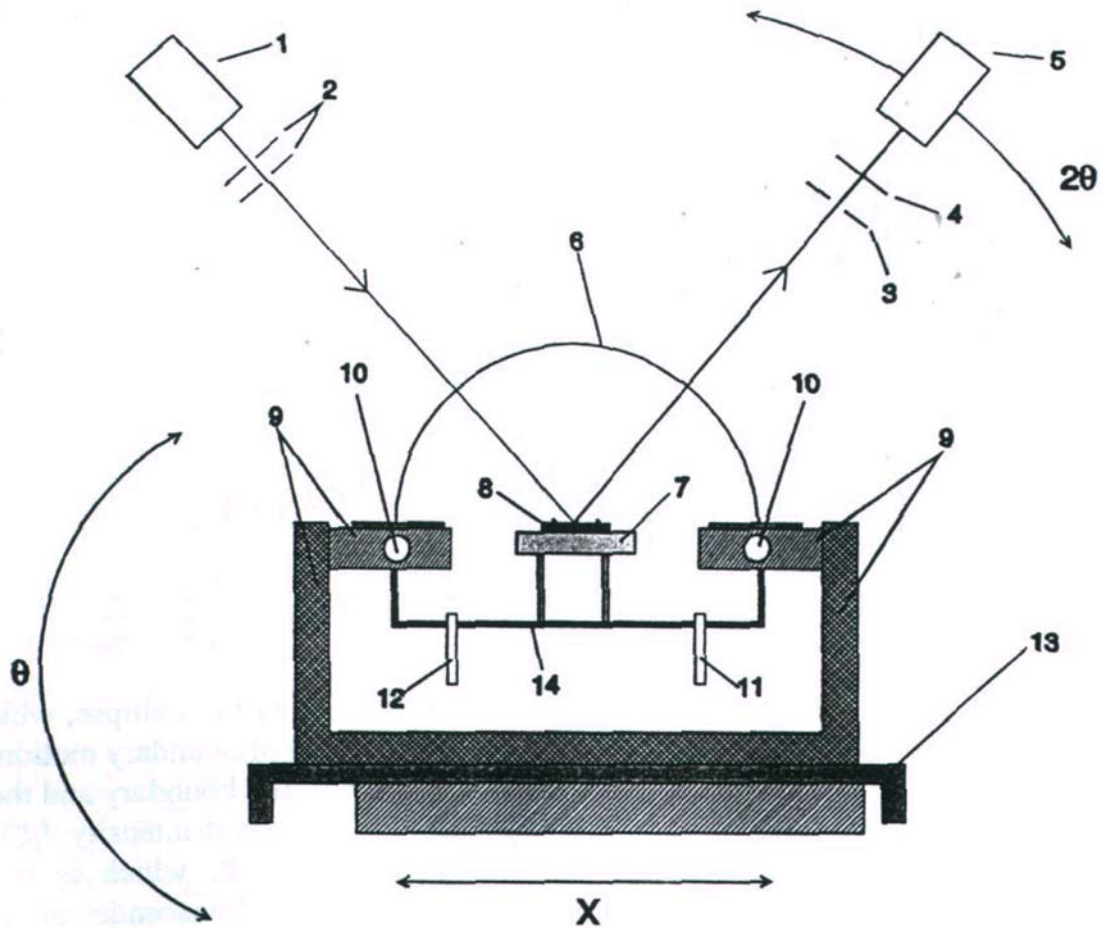


Рис. 42. Схема установки для непрерывного слежения за движением границы раздела: 1 – источник рентгеновского излучения; 2 – коллиматор; 3 – щель детектора; 4 – фильтр; 5 – сцинтилляционный детектор; 6 – окно камеры; 7 – столик; 8 – образец; 9 – гониометрическая головка; 10 – водяное охлаждение; 11, 12 – отверстия для подачи и спуска газа; 13 – высокоточная каретка продольного смещения; 14 – рабочая камера.

непрерывного слежения за движением границы раздела с помощью дифракции рентгеновских лучей. Он состоит из четырехкružного гониометра с фиксированной рентгеновской трубкой. Пучок был сколлимирован до размеров 0,4 мм×0,25 мм. Размер пятна на поверхности образца зависел от брэгговского угла и ориентации кристалла в системе координат образца. Из-за термического расширения были необходимы корректировки брэгговского угла θ при изменении температуры. Движение по внутреннему кругу (круг θ) и кругу детектора (круг 2θ) контролировалось шаговыми двигателями, чтобы во время эксперимента кристалл автоматически попадал в брэгговское отражение (с точностью ширины шага по углу $\Delta\theta_{\min}=0,025^\circ$). Интенсивность рентгеновского отражения регистрируется сцинтилляционным детектором с диафрагмой и фильтром для уменьшения фона. Детектор был подсоединен к измерителю скорости. Для точного измерения продольного смещения образца была использована высокоточная каретка, управляемая шаговым двигателем (с минимальным продольным смещением $\Delta x_{\min}=1\text{ мкм}$). Каретка может смещаться только в одном направлении. Иными словами направление смещения границы необходимо знать до начала эксперимента, и оно должно быть параллельным движению каретки. Рис. 41 показывает пример геометрии бикристалла которая обеспечивает движение границы в известном направлении. Однако также может быть измерено и движение границ в бикристаллах с другой геометрией или в поликристаллах.

Для обеспечения дополнительной степени свободы столик с образцом может быть смещен с помощью поперечной каретки, управляемой дополнительным шаговым двигателем. Таким образом, образец может быть смещен независимо в двух направлениях, и можно наблюдать двумерное перемещение границы.

Поскольку движение границы зерна является термически активируемым процессом, происходящем при повышенных температурах,

необходимо использование высокотемпературного столика. Столик нагревался спиралью из проволоки Pt – 10% Rh диаметром 0,2 мм (площадь нагрева 34мм × 25мм), которая позволяет поднимать температуру образца до 1200°C. Температура контролировалась термопарой с точностью $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Образец со столиком мог быть помещен в атмосферу азота или инертного газа, чтобы избежать термического травления [88, 89]. Чтобы потери интенсивности пучка были не слишком велики, для рентгеновского окна камеры образца использовалась специальная фольга (Du Pont) толщиной 50 мкм.

Различные компоненты установки (рис. 43) управляются персональным компьютером. Для регистрации движения границы зерна, компьютер должен одновременно выполнять четыре основные задачи:

1. Контроль и измерение температуры;
2. Измерение интенсивности рентгеновского излучения;
3. Контроль шагового двигателя и определение положения границы;
4. Непрерывное отражение и запись данных.

Прибор первоначально предназначался для регистрации движения границ зерен в бикристаллах. Однако он нашел применение и для измерения скорости движения тройного стыка. По аналогии, в брэгговское положение выводится среднее зерно трикристалла. Рентгеновский пучок устанавливается как можно ближе к вершине тройного стыка. Скорость v миграции тройного стыка пропорциональна движущей силе p и, следовательно, тройной стык движется с постоянной скоростью. На рис. 44 показана скорость смещения тройного стыка от времени. Как и предполагалось, наблюдается линейная зависимость смещения от времени. Скорость определялась с помощью линейной регрессии полученных данных. Отклонение от линейной зависимости есть результат флуктуаций интенсивности рентгеновского источника. Второй пример (рис. 45) показывает диаграмму для другого тройного стыка. В начале движения

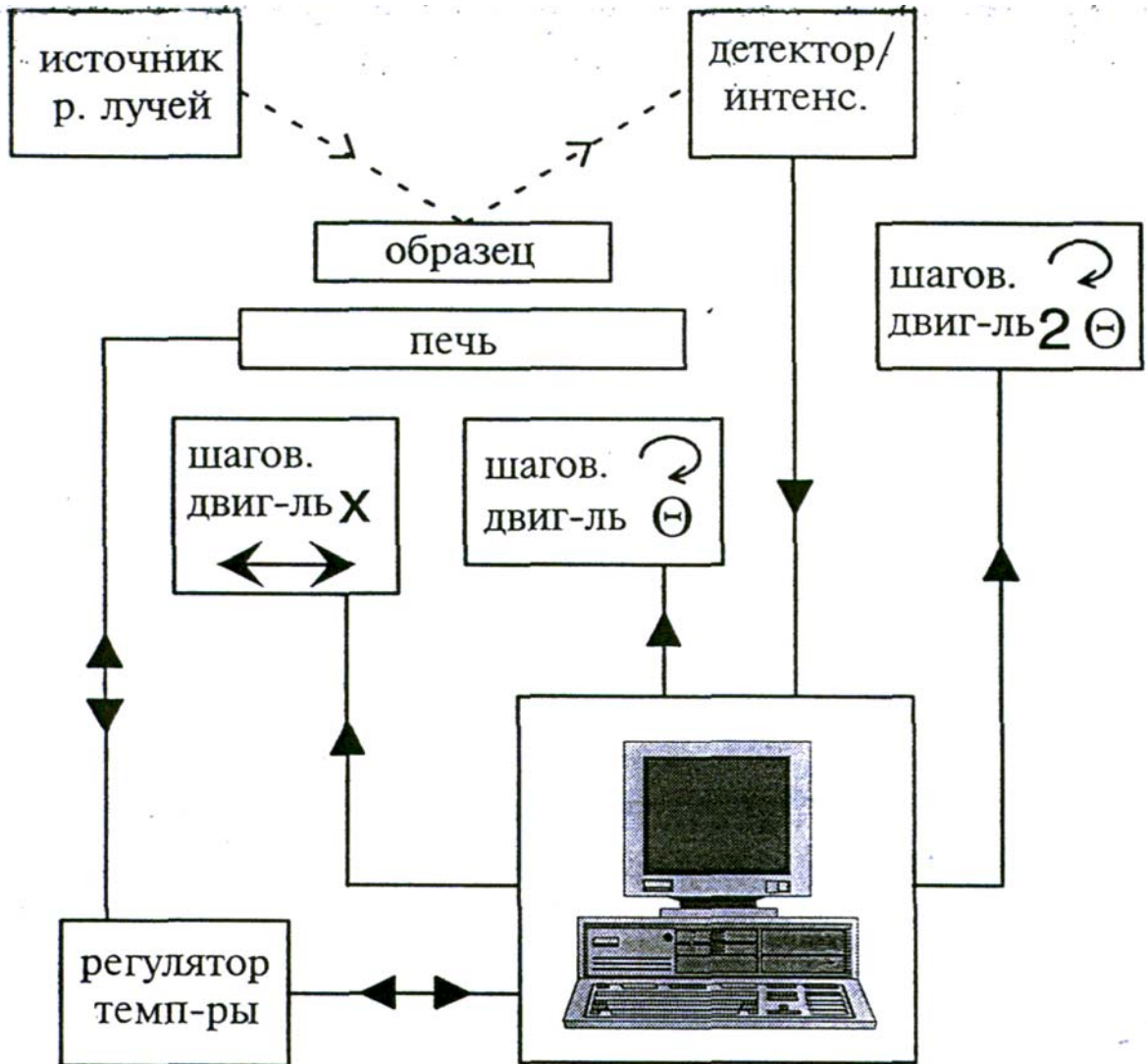


Рис. 43. Блок – схема установки непрерывного рентгеновского автоматического слежения за движением тройного стыка.

тройного стыка наблюдается его торможение некоторым препятствием (наиболее вероятно, атомами примеси), и он медленно движется с постоянной скоростью. Однако при значении времени t_d , тройной стык отрывается от этого препятствия, и его скорость немедленно повышается, что очевидно из резкого увеличения наклона кривой. Тем не менее, скорость этого движения остается постоянной. Этот пример показывает главное преимущество описываемой установки. В отличие от методик слежения с прерыванием процесса нагрева, в которых временной интервал между двумя последующими измерениями положения тройного стыка составлял несколько минут, данная методика может фиксировать быстрые изменения миграции и позволяет определить различные состояния движения тройного стыка.

в) Фиксация формы тройного стыка и определение величины σ_3/σ

В уравнения (54), (59) и (60) для расчета подвижности тройного стыка по стыковой и граничной кинетике и расчета безразмерного параметра Λ (по величине которого определяется влияние тройного стыка на подвижность границ зерен), входит величина угла θ в вершине тройного стыка. Как было показано в [20] величина θ меняется (возрастает) с ростом температуры отжига. Поэтому необходимо измерять угол θ для каждой температуры отжига. Для этого образец после каждого измерения скорости миграции быстро охлаждался. Угол θ определялся по канавкам термического и химического травления с помощью оптического микроскопа (рис. 40) или с использованием сканирующего электронного микроскопа (рис. 46). Перед последующим нагревом для измерения скорости миграции, образец полировался для удаления канавки.

Движение системы границ зерен исследовалось в температурном интервале 380–610°C. Большинство исследуемых тройных стыков образованы двумя близкими по разориентации границами

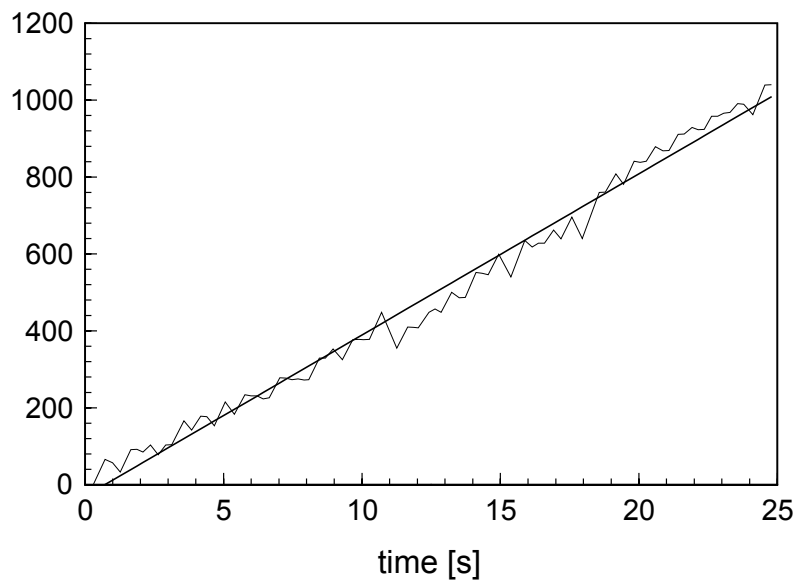
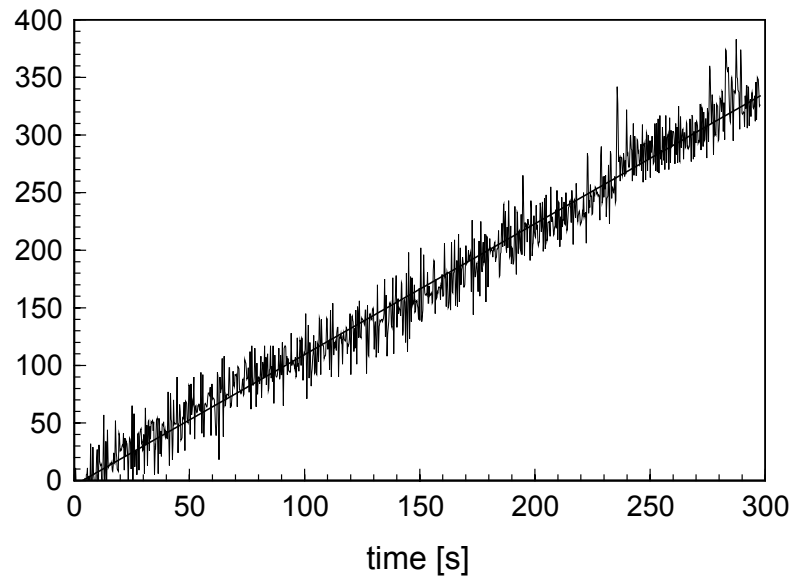


Рис. 44. Графики скорости смещения тройного стыка при различных температурах [106].

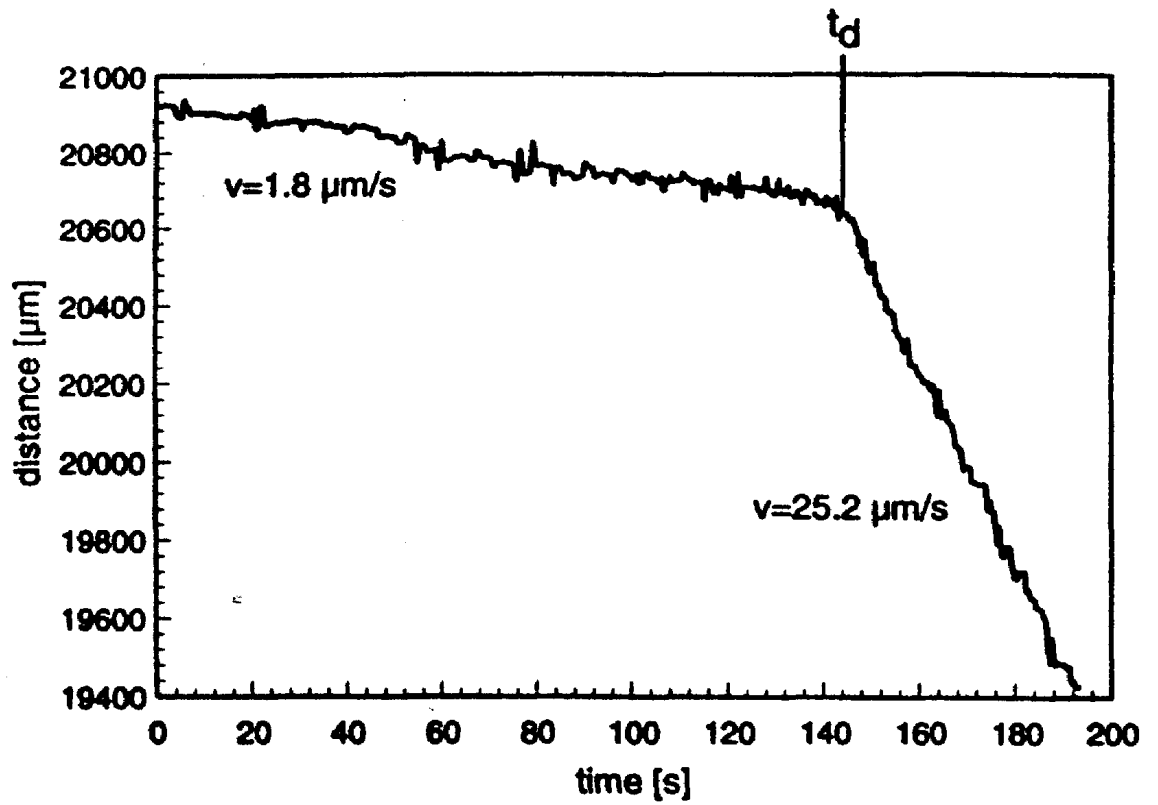


Рис. 45. График смещения тройного стыка от времени. Неравномерное движение. При температуре t_d стык становится более подвижным [84].

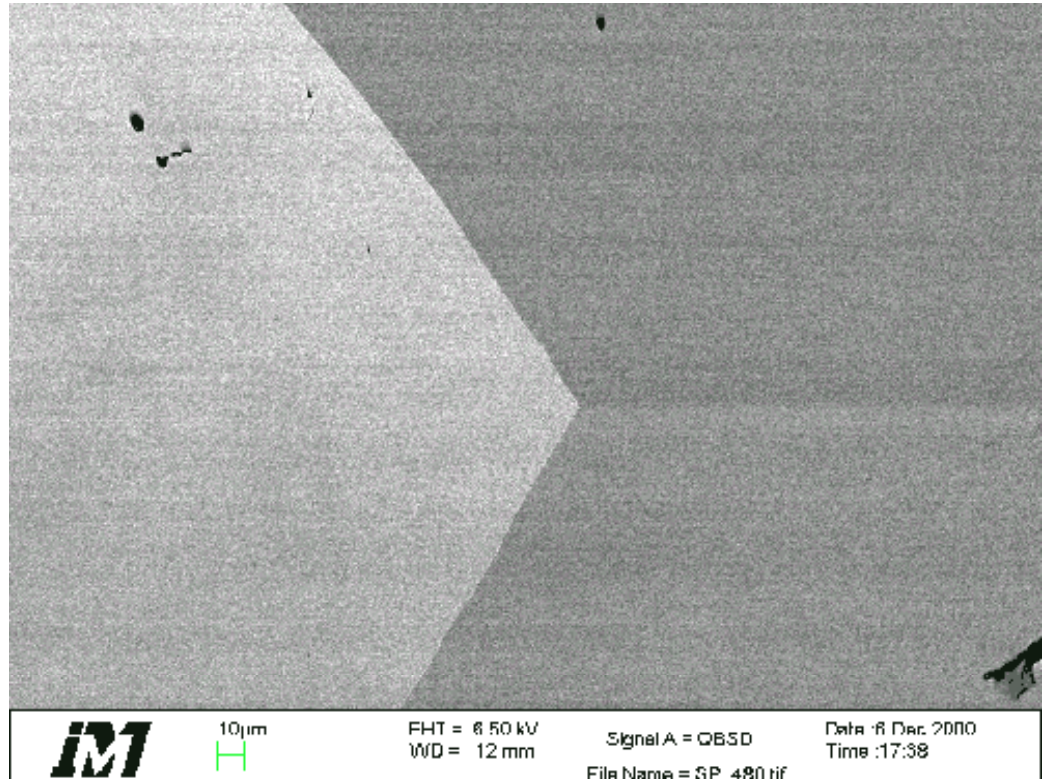


Рис.46. Форма тройного стыка, полученная с использованием сканирующего электронного микроскопа.

(сокращающимися в процессе миграции тройного стыка) и одной границы (достраиваемой в процессе миграции тройного стыка) с отличающимися кристаллографическими параметрами. Предположим, что свойства высокоугловых границ мало различаются при изменении разориентации. Тогда исследуемые системы могут рассматриваться как симметричный тройной стык. Как видно из рис. 8, уравнения (53) – (55) применимы не только к одинаковым границам, но и к симметричной конфигурации с двумя одинаковыми искривленными границами и третьей прямой границей. В действительности, этот подход представляет общую теоретическую основу для измерения скорости движения системы границ зерен с тройным стыком.

Соответствующие поверхностные натяжения и подвижности границ следующие:

$$\sigma_1 = \sigma_2 \equiv \sigma \neq \sigma_3, m_{b1} = m_{b2} = m_b \neq m_{b3}. \quad (75)$$

Для схемы рис. 8 скорость тройного стыка v_{TJ} может быть выражена как:

$$v_{TJ} = m_{ij}(2\sigma\cos\theta - \sigma_3). \quad (76)$$

Для случая стационарного движения всей системы скорость движения тройного стыка равна скорости движения границ зерен. Следовательно, стационарное значение угла θ определяется уравнением:

$$\frac{2\theta}{2\cos\theta - \sigma_3/\sigma} = \frac{m_{TJ}a}{m_b} = \Lambda \quad (77)$$

Критерий Λ , как уже говорилось выше, отражает тормозящее влияние тройного стыка на движение системы. При низкой подвижности тройного стыка ($\Lambda \rightarrow 0$), тройной стык контролирует движение системы. В другом предельном случае ($\Lambda \rightarrow \infty$) движение системы контролируется подвижностью границ зерен. Тогда скорость движения системы определяется формулой:

$$v = \frac{2\theta_{eq} m_b \sigma}{a}, \quad (78)$$

где равновесное значение угла в тройном стыке равно

$$\theta_{eq} = \arccos\left(\frac{\sigma_3}{2\sigma}\right). \quad (79)$$

Состояние движения всей системы границ зерен для данного отношения σ_3/σ можно различить по величине угла θ .

Было обнаружено, что для всех образцов скорость v оставалась постоянной при данной температуре во всем интервале исследованных температур. Для расчета Λ при движении системы границ зерен в образцах, отношение σ_3/σ было определено исходя из предположения, что при температурах близких к точке плавления угол θ достигает своего равновесного значения. Значение θ вблизи температуры плавления было получено из следующего эксперимента. Образцы с тройными стыками отжигались при температуре $T=655^\circ\text{C}$ (близкой к температуре плавления) в течение 5 минут. Чтобы избежать полного исчезновения зерна между границами ГЗI и ГЗII, на образце была сделана выемка (бороздка) как показано на рис. 47. После отжига образец быстро охлаждали, а положение границы и угол $2\theta \approx 2\theta_{eq}$ (рис. 47) определялись в оптическом микроскопе.

Можно определить σ_3/σ и из литературных данных. Однако, из-за наличия у алюминия оксидной пленки, такие данные встречаются не для всех кристаллографических конфигураций. В наших работах были использованы данные по энергии границ зерен, рассчитанные Хассаном и Гу [90]. Величину отношения σ_3/σ для всех исследованных систем можно рассчитать из данных, приведенных на рис. 48.

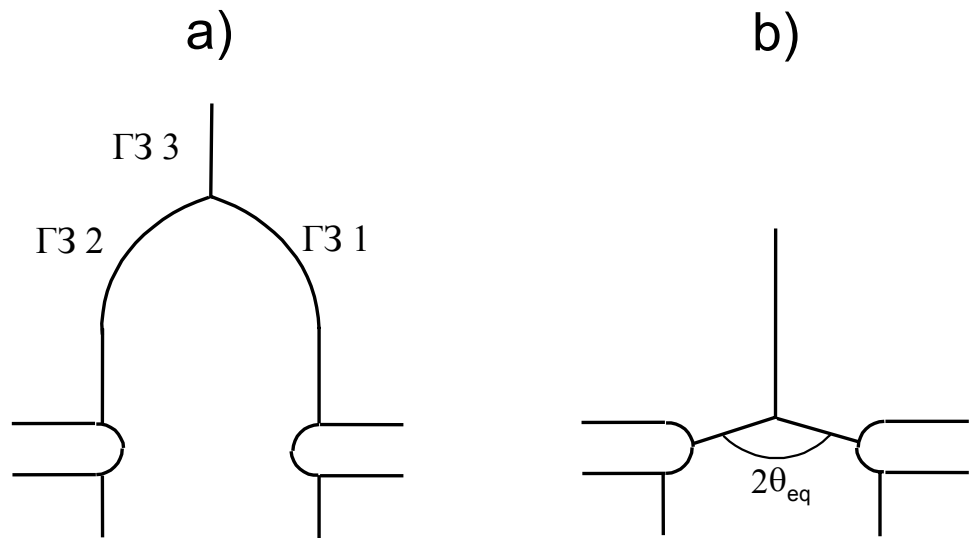


Рис. 47. Схема для определения величины σ_3/σ .

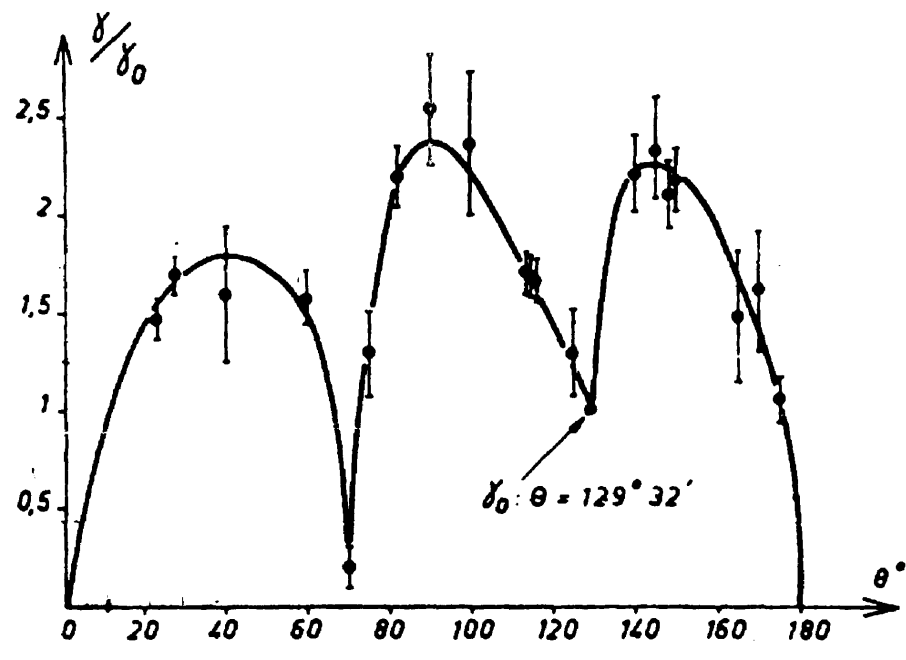


Рис. 48. Поверхностное натяжение границ наклона $\langle 110 \rangle$ в алюминии [90].

2.3.2. Влияние температуры на рост зерен в поликристаллах (прутки с «бамбуковой» структурой; пластины и фольги с «паркетной» структурой)

Все поликристаллические образцы отжигались в специально сконструированных печах в вакууме, который поддерживался на уровне 3×10^{-3} Па. Температура поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Для уменьшения влияния шероховатости поверхности, образцы полировались в реактиве №1 (Табл. 2). Для визуализация структуры после отжига использовали реактив №2 (Таблица 2). Измерение среднего линейного размера зерен и средней площади зерен проводилось с помощью оптического микроскопа.

Известно, что малоугловые границы создают плохой контраст при светлопольном освещении в оптическом микроскопе. Поэтому для дополнительного повышения контрастности мы использовали темнопольное освещение (с косым освещением объекта, при котором пучок имеет большую апертуру, чем в случае светлопольного освещения). При вращении столика микроскопа, зерна поочередно попадали в отражающее положение и постепенно наносились на карту зеренной структуры. Расчет среднего размера зерна проводили по работе [91]. Определение ориентации и разориентации зерен проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа и картин каналирования электронов [92].

Прутки и пластины отжигались при 500°C в течение 0,5, 2,5, 4, 6, 8 и 10 часов.

Фольги отжигались при 500°C в течение 0,5, 1, 1,5, 3, 4 и 6 часов

2.4. Изучение влияние давления.

Было проведено изучение влияния высокого гидростатического давления на миграцию одиночного тройного стыка и рост зерен в

алюминиевых фольгах. Принципиальная схема установки приведена на рис. 49. Она состоит из трех ступеней. С помощью масляного насоса 1 создается высокое давление в I ступени пресса, которое передается аргону, поступающему в I ступень из баллона 2. По тому же принципу давление постепенно повышается во II и III ступенях. Камера высокого давления 3, расположенная в III ступени, имеет малое сечение, чтобы ограничить свободный ход поршней. В камеру 3 ввинчивается печь с контейнером, содержащим образцы. Отжиги проводились в атмосфере аргона чистотой 99,999%. Давление поддерживалось с точностью до 2%. Температура поддерживалась с точностью 1°C тремя термопарами Pt 6wt.%Rh / Pt 30wt.%Rh. Трехзонная печь высокого давления позволяла поддерживать высокую температуру на участке длиной 40 мм так, что образцы находились в одном температурном поле. Высокая точность при контроле над температурой была необходима для получения значимых результатов.

Перед отжигами поверхность образцов полировалась в реактиве №1 (Табл. 2) для уменьшения влияния шероховатостей поверхности. Для визуализации структуры образцы обрабатывались в реактиве №2 (Табл. 2).

2.4.1. Тройной стык

Отжиги проводились при температуре 460°C при высоком гидростатическом давлении 0,3, 0,6 и 0,9 ГПа. При давлении 0,3 ГПа стыки отжигались в течение 25, 35 и 60 минут; при 0,6 ГПа стыки отжигались в течение 60, 80, 100 минут; при 0,9 ГПа стыки отжигались в течение 100, 120, 140 минут. Величину смещения тройного стыка проводили с использованием оптического микроскопа по канавкам термического и химического травления.

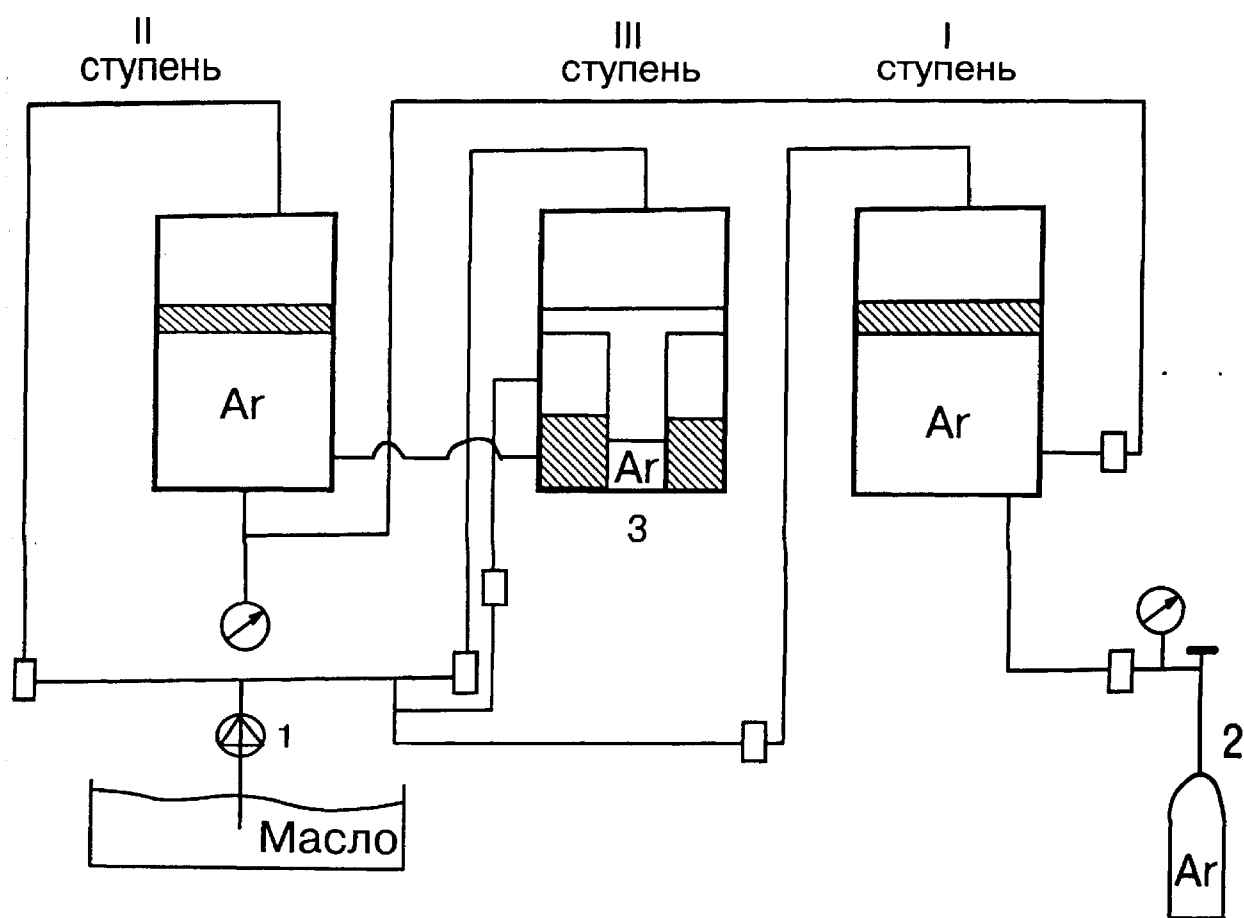


Рис. 49. Принципиальная схема установки для отжигов при высоком давлении: 1 – масляный насос; 2 – баллон с аргоном; 3 – камера высокого давления.

2.4.2. Фольги

Отжиги проводились при температуре 500°С при высоком гидростатическом давлении 0,8, 1,0 и 1,2 ГПа. При каждом давлении фольги отжигали в течение 0,5, 1,0, 1,5, 3, 4 и 6 часов. Измерение средней площади зерна в зависимости от времени отжига проводили с использованием оптического микроскопа по методике, описанной в 2.3.2.

2.5. Погрешности измерений

2.5.1. Чувствительность и точность метода непрерывного наблюдения за смещением тройного стыка

Точность определения положения тройного стыка методом дифракции рентгеновских лучей сильно зависит от пространственной однородности и стабильности рентгеновского пучка. Особенно, интенсивность флуктуаций рентгеновского источника оказывает сильное влияние на точность определения положения тройного стыка.

Ошибки механических и электронных компонентов на порядок меньше статистических, и ими можно пренебречь. Влияние отклонения направления движения тройного стыка от направления движения скользящего столика при установке на него образца менее 0,15 мкм, и им также можно пренебречь.

Чувствительность максимальна при отклонении от центра эллиптического пятна $\xi=0$ и равна I_m , когда половина пятна находится на границе, что соответствует брэгговскому положению. Для $\xi \ll a$ (a – ширина среднего зерна) ошибка в определении положения границы $\Delta\xi$ составляет

$$\Delta\xi \left| \frac{d\bar{I}(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=0} \approx \Delta\bar{I}_m, \quad (80)$$

где $\Delta\bar{I}_m$ – стандартное отклонение для распределения Гаусса $I(\xi)$ при $\xi=0$:

$$\Delta \bar{I}_m = \frac{\Delta I_m}{I_m} = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (81)$$

где N – число измерений в секунду. Для типичных значений $I_m=3000$ и $a \approx 10^3$ мкм (a зависит от ширины коллиматора и брэгговского угла) величина $\Delta \xi$ равна:

$$\Delta \xi = \frac{\pi a}{2} \frac{1}{\sqrt{N}} \approx 30 \text{ мкм}. \quad (82)$$

При наблюдении за движением тройного стыка временное разрешение имеет большое влияние на точность измерения скорости. Например, движение тройного стыка может контролироваться пиннинговыми процессами, как показано на рис. 45. Истинная скорость этого движения, а именно скорость для различных стадий миграции, может быть измерена, если интервал между двумя измерениями много меньше, чем время, прошедшее между двумя такими процессами. Ошибка R_i измерения скорости v_i между i -тым и $(i+1)$ -ым измерением может быть получена из определения скорости:

$$v_i = \frac{x_{i+1} - x_i}{t_{i+1} - t_i} + R_i, \quad (83)$$

где R_i приближенно равно

$$R_i \approx \frac{1}{2}(t_{i+1} - t_i) \frac{dv_i}{dt}. \quad (84)$$

Ошибка R_i возрастает с ускорением тройного стыка и увеличением времени между двумя последовательными измерениями. Для постоянной скорости миграции относительная ошибка измерения скорости может быть получена с помощью метода линейной регрессии. Типичное измерение скорости тройного стыка основано на 100 точках, что дает относительную ошибку:

$$\frac{\Delta v}{v} \approx 0,3\%.$$

2.5.2. Измерение температуры

Точность измерения температуры во всех экспериментах составляла 1°C. Нижний предел используемых температур при миграции тройных стыков составлял ~375°C. Поэтому максимальная относительная ошибка определения температуры:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{650} 100 \approx 1,5\%.$$

Измерения величины угла в вершине тройного стыка.

Точность измерения угла составляет 0,5°.

Глава 3. Исследование движения индивидуальных тройных стыков в алюминии

3.1. Влияние температуры на подвижность индивидуальных тройных стыков в алюминии

Тройные стыки являются более сложными элементами структуры поликристалла, чем границы зерен. Если при движении зернограничной «петли» в бикристалле, мы наблюдаем сокращение площади движущейся границы, то при движении тройного стыка происходит не только сокращение площади «исчезающих» границ, но и достройка третьей границы (рис. 50). Различия в строении границ зерен и тройных стыков приводят к различиям в кинетических свойствах этих объектов. Согласно подходу, предложенному в [12], движение тройного стыка описывается безразмерным параметром Λ , характеризующим тормозящее влияние тройного стыка на движение системы границ зерен и связанным с величиной угла θ в вершине тройного стыка (рис. 8). При малых Λ угол $\theta \rightarrow 0$, и скорость движения системы V определяется подвижностью стыка – *стыковая* кинетика [ур. (55)]. При больших Λ стык не тормозит миграцию, угол θ стремится к своему равновесному значению, и скорость движения системы V не зависит от подвижности тройного стыка (определяется лишь свойствами границ и движущей силой) – *границная* кинетика [ур. (54)]. Существует температура (интервал температур) при которой происходит переход от *стыковой* кинетики движения системы к *границной*.

В отличие от экспериментов на границах зерен, в эксперименте с зернограничными тройными стыками невозможно изменять угол разориентации только одной границы, не изменяя при этом кристаллографических параметров других границ, составляющих тройной стык. Поэтому для стыков сложно построить ориентационные зависимости

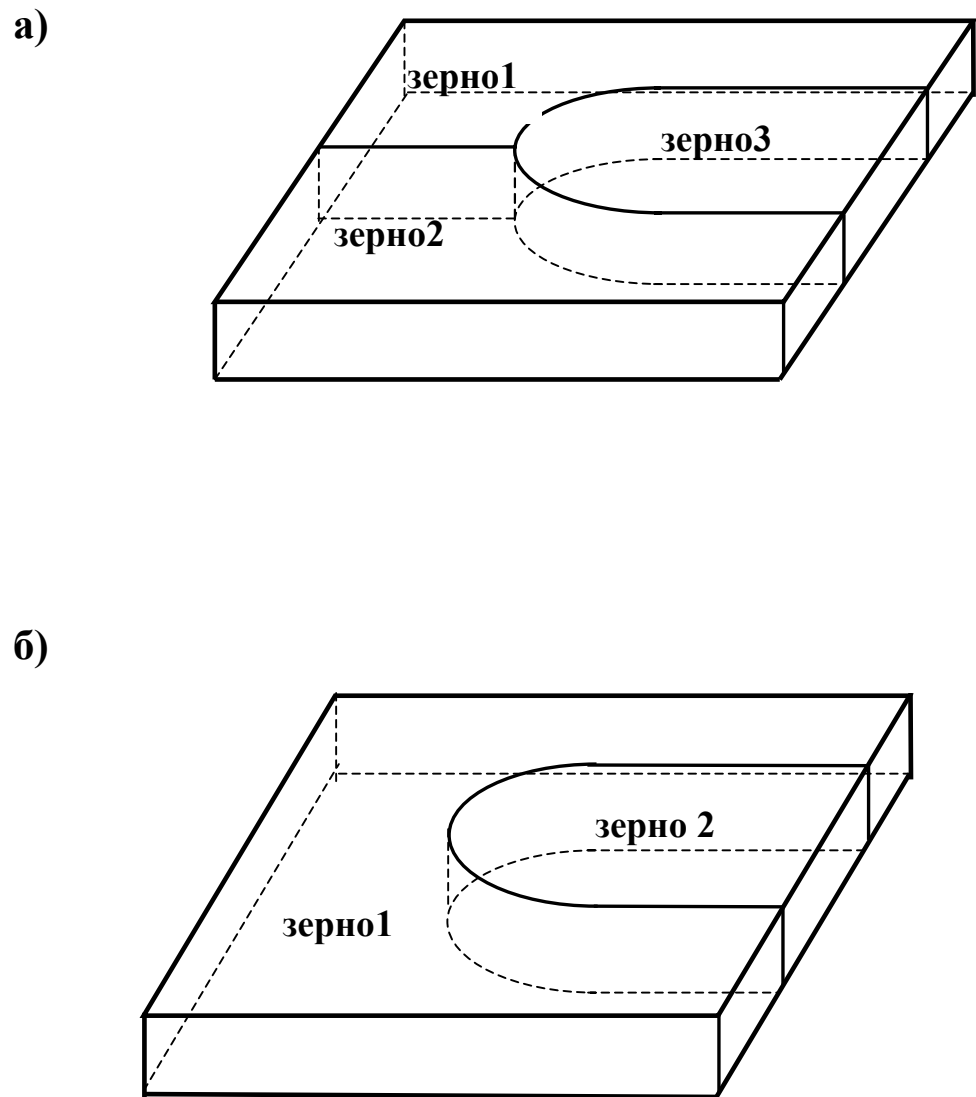


Рис. 50. Схематический вид: **а)** образца с тройным стыком;
б) бикристалла с зернограничной полупетлей.

подвижности и энергии активации. Однако, проводя эксперименты на тройных стыках с различной кристаллографической конфигурацией, мы могли наблюдать закономерности движения тройных стыков.

В работе были изучены температурные зависимости подвижности тройных стыков с границами наклона вокруг осей $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в алюминии. Кристаллографические параметры изученных тройных стыков приведены в таблице 3. Методика приготовления образцов и миграции тройных стыков описана выше в главе II.

Данные, полученные при миграции тройных стыков сравнивались с данными по миграции одиночных границ зерен в алюминии методом «петли» [13, 14] и «четвертьпетли» [93] (приготовленных с помощью аналогичных методик из алюминия той же чистоты).

а) Исследование температурных зависимостей подвижности тройных стыков $\langle 111 \rangle$

Тройные стыки в системе $\langle 111 \rangle$ являются наиболее подвижными. Движение тройных стыков начиналось при $T/T_{\text{плавления}} \sim 0.7$.

Для исследования движения тройных стыков в системе $\langle 111 \rangle$ были приготовлены следующие образцы:

№ 1: сокращающиеся границы: $\varphi=21^\circ$ (близкая к $\Sigma 21$) и $\varphi=18^\circ$ (близкая к $\Sigma 31$); достраиваемая граница: $\varphi=3^\circ$ – малоугловая.

№ 2: сокращающиеся границы: $\varphi=20^\circ$ и $\varphi=25^\circ$ – высокоугловые границы; достраиваемая граница: $\varphi=5^\circ$ – малоугловая.

№ 3: сокращающиеся границы: $\varphi=10^\circ$ – малоугловая и $\varphi=20^\circ$ – высокоугловая границы; достраиваемая граница: $\varphi=30^\circ$ – высокоугловая.

На образце № 1 мы наблюдали увеличение угла θ с ростом температуры (рис. 51). Эти данные использовались для расчета безразмерного параметра Λ (рис. 52). Как видно из рис. 52 безразмерный

Таблица 3. Кристаллографические параметры тройных стыков.

Образец	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
Кристалло- графические параметры образца	Граница 1	21°<111>	20°<111>	22°<100>	12°<100>	37°<100>	12°<100>	27°<110>	44°<110>
	Граница 2	18°<111>	25°<111>	10°<111>	28°<100>	25°<100>	37°<100>	22°<110>	29°<110>
	Граница 3	3°<111>	5°<111>	30°<111>	6°<100>	37°<100>	12°<100>	5°<110>	15°<110>
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	398 – 479	380 – 420	470– 510	460 – 495	590 – 620	500 – 550	520 – 570	469– 591	530 – 591
$H_{GB}, \text{эВ}$	1,0		0,4		1,3		0,9	1,4	1,3
$A_{GB}, \text{м}^2/\text{сек}$	0,03		$3,9 \cdot 10^{-6}$		0,5		$4,7 \cdot 10^{-4}$	2,3	0,4
$H_{TL}, \text{эВ}$	1,8	2,0		3,3		3,6	4,4	2,7	
$A_{TL}, \text{м}^2/\text{сек}$	$4,5 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^6$		$1,8 \cdot 10^{13}$		$9,8 \cdot 10^{14}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	$1,3 \cdot 10^9$	

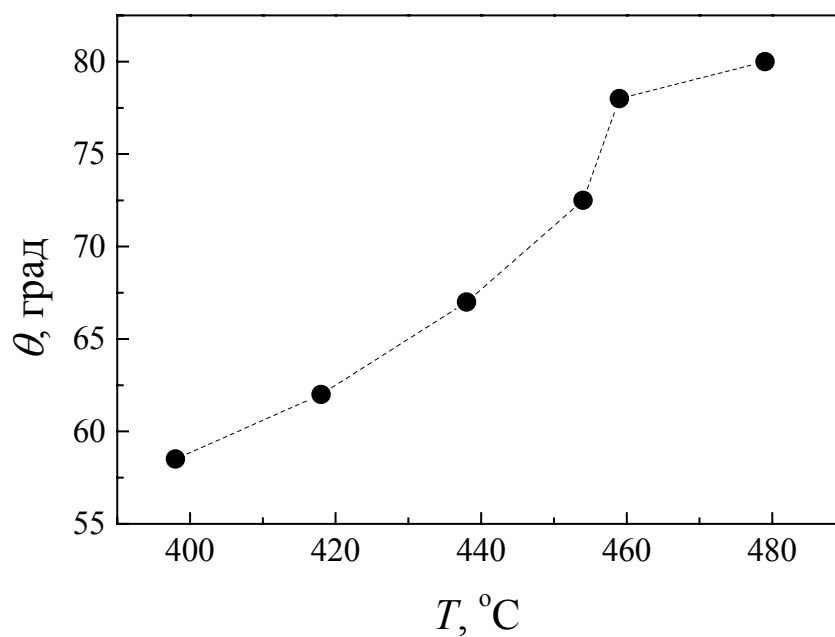


Рис. 51. Температурная зависимость угла θ для тройного стыка № 1 системы $\langle 111 \rangle$.

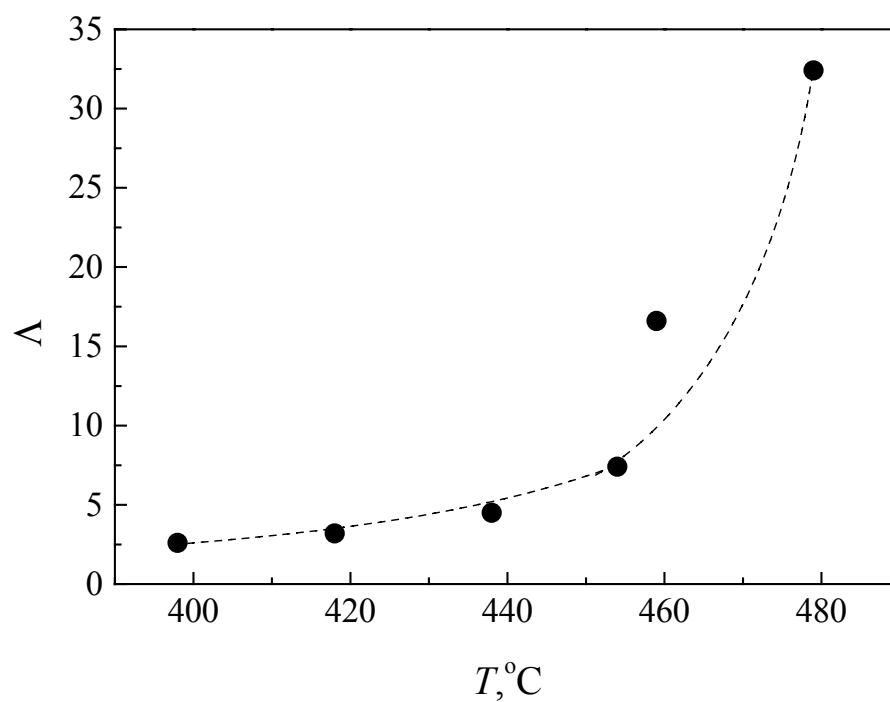


Рис. 52. Температурная зависимость безразмерного параметра Λ для тройного стыка № 1 системы $\langle 111 \rangle$.

параметр Λ практически не меняется (значения Λ около 4) в температурном интервале 398–440°C, а затем возрастает до значения 34 на участке температур 450–480°C. В соответствии с [12] это означает, что до температуры 440°C движение системы с тройным стыком осуществлялось в режиме *стыковой* кинетики, т.е. подвижность тройного стыка (или достройка третьей границы) являлась лимитирующей стадией процесса. В интервале температур 440–450°C происходит переход от *стыковой* кинетики к *граничной*, т.е. скорость движения системы контролируется не подвижностью тройного стыка (достройкой третьей границы), а подвижностью границ (сокращением площади «исчезающих» границ).

На рис. 53 приведены скорости смещения тройного стыка в образце № 1 при разных температурах. Используя значения угла θ и скорости движения тройного стыка, была рассчитана подвижность системы границ зерен с тройным стыком для образца № 1 в зависимости от температуры (рис. 54).

На зависимости $A(1/T)$ образца № 1 видно существование двух участков. При низких температурах система движется с большой энергией активации ($H_1 = 1,8$ эВ) в режиме *стыковой* кинетики – процесс движения системы контролируется подвижностью тройного стыка. С возрастанием температуры это влияние уменьшается, и выше температуры 440°C подвижность системы контролируется подвижностью границ – *граничная* кинетика. Энергия активации на этом участке значительно ниже ($H_1 = 1,0$ эВ), чем на участке *стыковой* кинетики.

Для сравнения на рис. 54 нанесены температурные зависимости подвижности тройных стыков образцов № 2 и № 3. Подвижность тройного стыка образца № 2 исследовалась в интервале температур 380–420°C. В исследуемом температурном интервале движение системы осуществлялось в режиме *стыковой* кинетики. Энергия активации процесса H_2 составляла

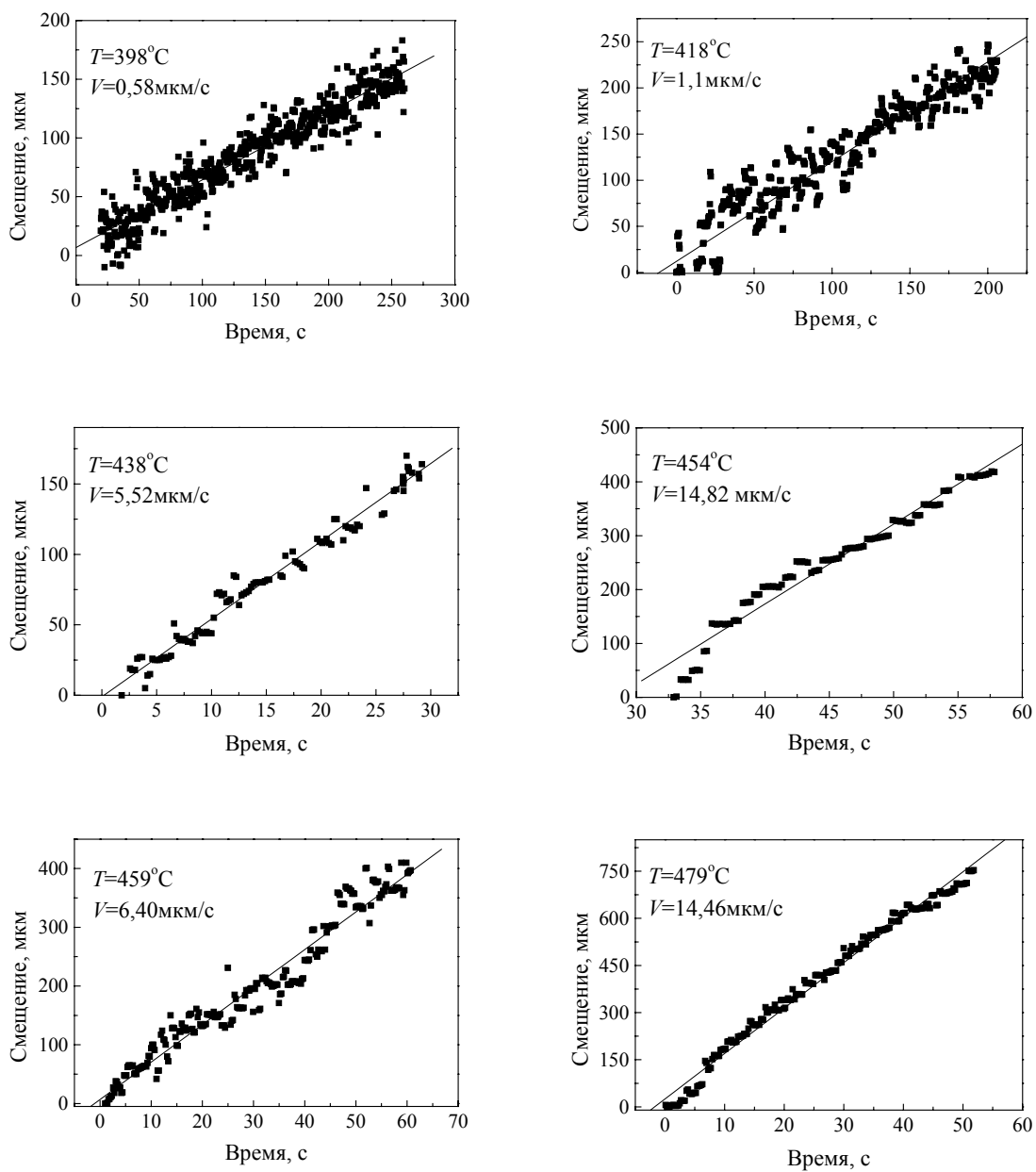


Рис. 53. Скорости движения тройного стыка № 1 при различных температурах.

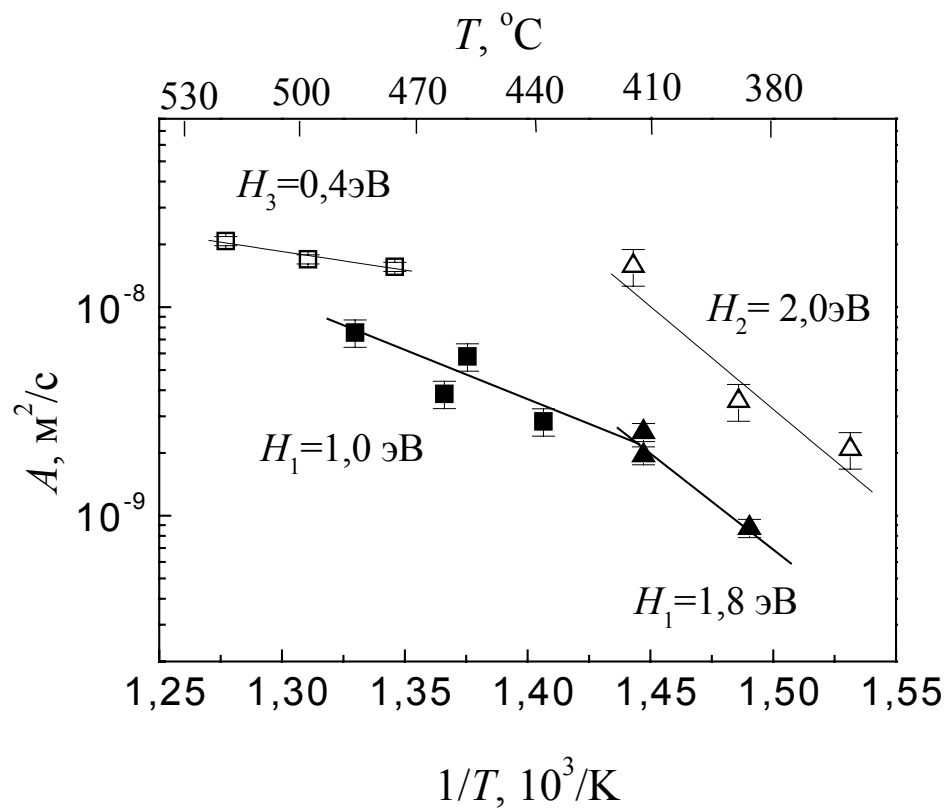


Рис. 54. Температурные зависимости подвижности тройных стыков в системе $\langle 111 \rangle$.

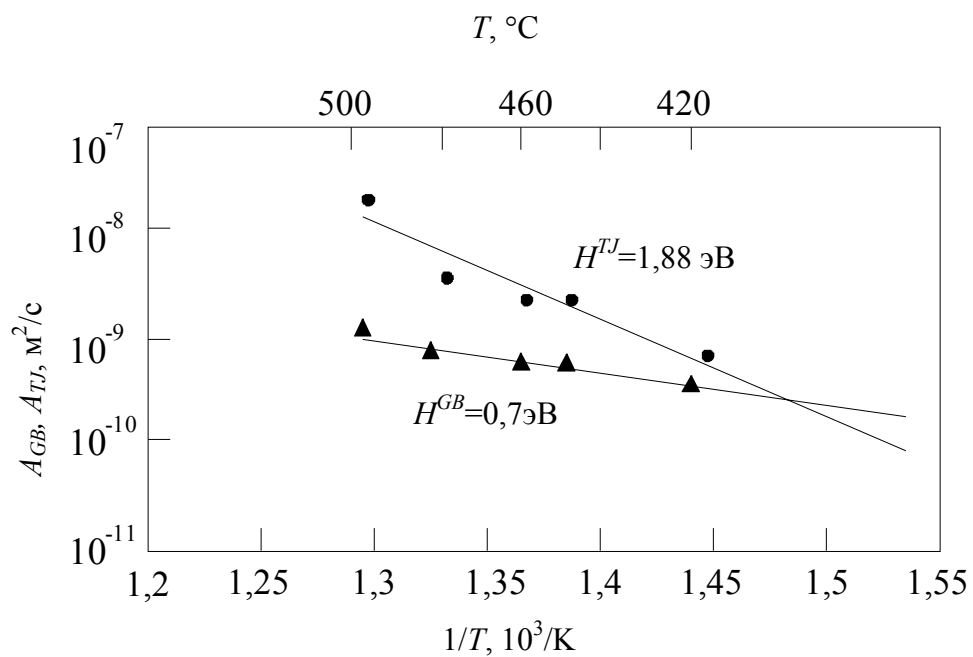


Рис. 55. Температурные зависимости подвижности тройного стыка с границами наклона $\langle 111 \rangle$ в алюминии [95].

2,0 эВ. Выше температуры перехода (470–510°C) исследовалась подвижность тройного стыка в образце № 3. Стык двигался с низкой энергией активации $H_3 = 0,4$ эВ в режиме *граничной* кинетики. Подобное поведение, с высоким значением энергии активации на участке *стыковой* кинетики и низким значением энергии активации на участке *граничной* кинетики, наблюдалось при изучении подвижности тройных стыков в Zn [20] и тройного стыка в Al с границами наклона в системе $\langle 111 \rangle$ [94]. Энергия активации (рис. 55) при движении стыка составила 1,88 эВ на низкотемпературном участке (*стыковая* кинетика) и 0,7 эВ при высоких температурах (*граничная* кинетика).

б) Исследование температурных зависимостей подвижности тройных стыков $\langle 100 \rangle$

Для исследования движения тройных стыков в системе $\langle 100 \rangle$ были выращены образцы:

№ 4: сокращающиеся границы: $\varphi = 22^\circ$ (близкая к $\Sigma 13$) и $\varphi = 28^\circ$ (близкая к $\Sigma 17$); достраиваемая граница: $\varphi = 6^\circ$ – малоугловая.

№ 5: сокращающиеся границы: $\varphi = 12^\circ$ (близкая к $\Sigma 41$) и $\varphi = 25^\circ$ – высокоугловая; достраиваемая граница: $\varphi = 37^\circ$ (близкая к $\Sigma 5$)

№ 6: сокращающиеся границы: $\varphi = 37^\circ$ (близкая к $\Sigma 5$) и $\varphi = 25^\circ$ – высокоугловые; достраиваемая граница: $\varphi = 12^\circ$ (близкая к $\Sigma 41$)

№ 7: сокращающиеся границы: $\varphi = 37^\circ$ (близкая к $\Sigma 5$) и $\varphi = 12^\circ$ (близкая к $\Sigma 41$); достраиваемая граница: $\varphi = 25^\circ$ – высокоугловая.

На образце № 7 мы наблюдали переход от *стыковой* кинетики к *граничной* в интервале температур 520–540°C. Исследуемый температурный интервал составил 520–570°C. На рис. 56, 57 и 58 показаны увеличение угла θ , роста безразмерного параметра Λ и скорости смещения тройного стыка № 7 в зависимости от температуры. До температуры 540°C движение системы контролируется подвижностью тройного стыка ($H_7 = 4,4$ эВ, рис. 59), а выше 550°C движением границ ($H_7 = 0,9$ эВ). На рис. 59

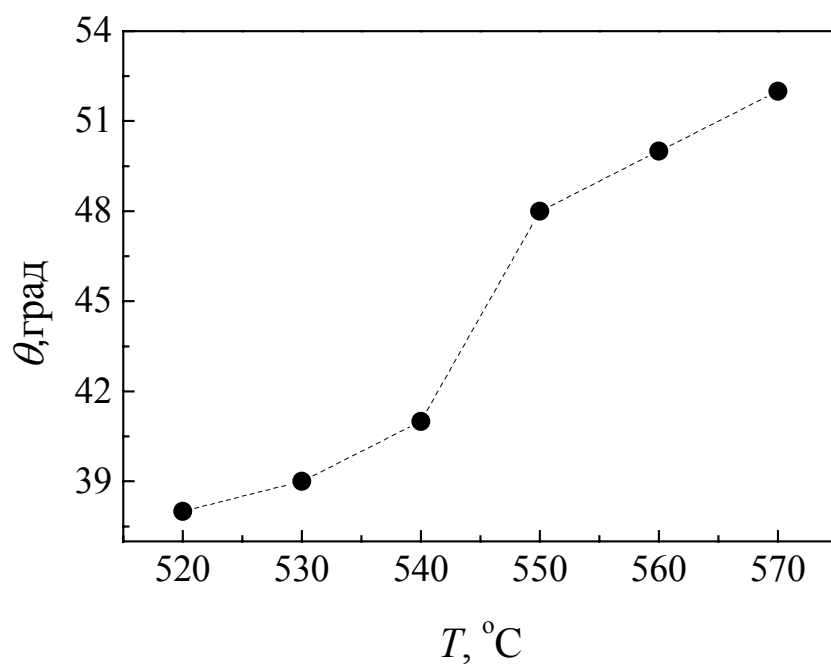


Рис. 56. Температурная зависимость угла θ для тройного стыка № 7 системы $\langle 100 \rangle$.

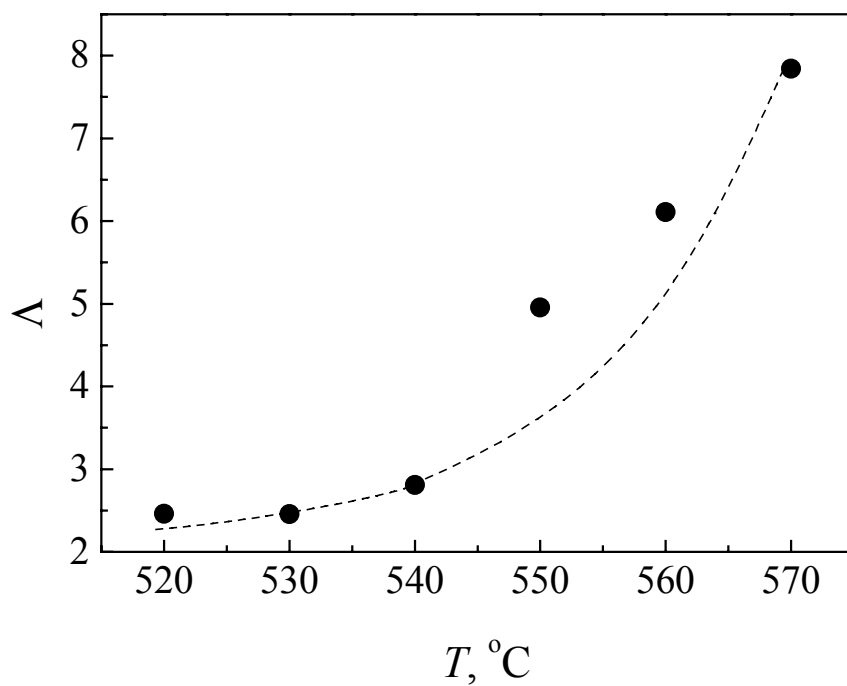


Рис. 57. Температурная зависимость безразмерного параметра Λ для тройного стыка № 7 системы $\langle 100 \rangle$.

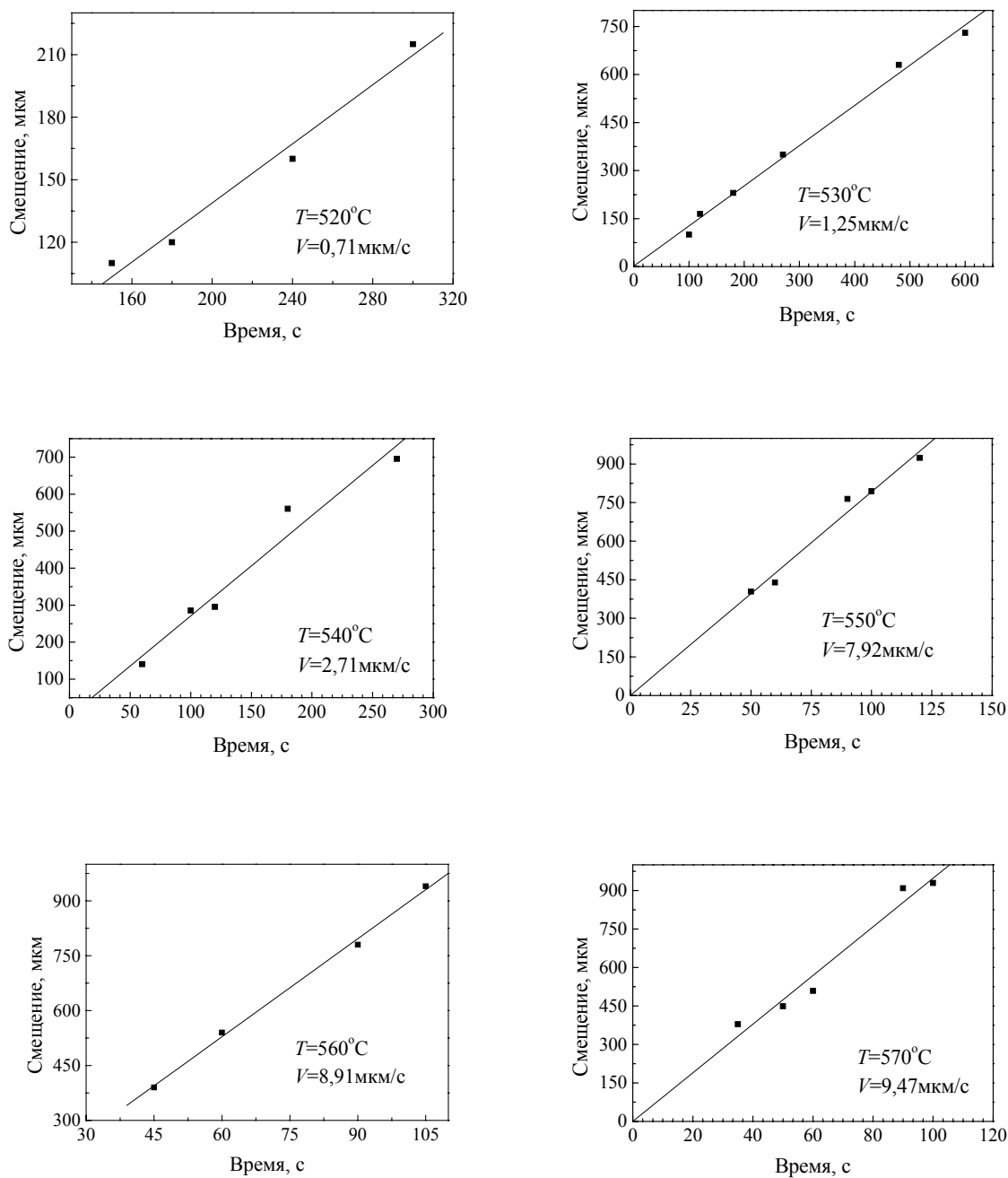


Рис. 58. Скорости движения тройного стыка № 7 при различных температурах.

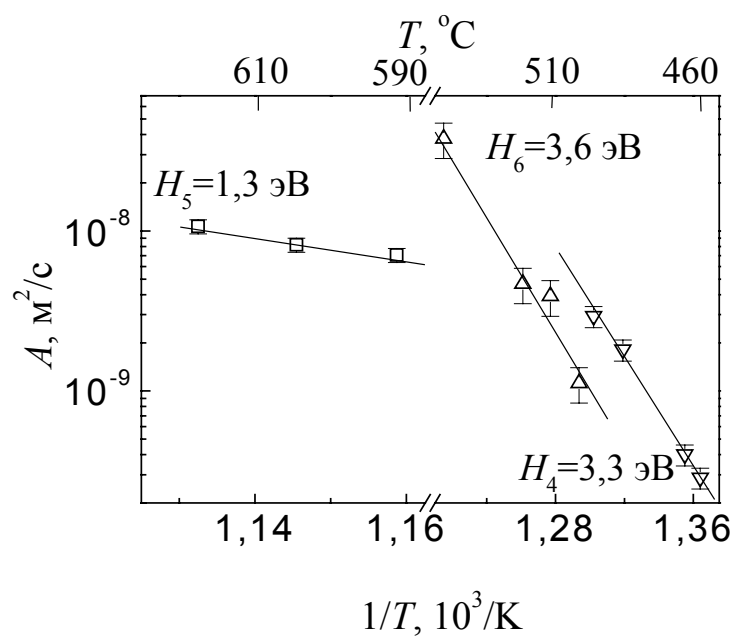
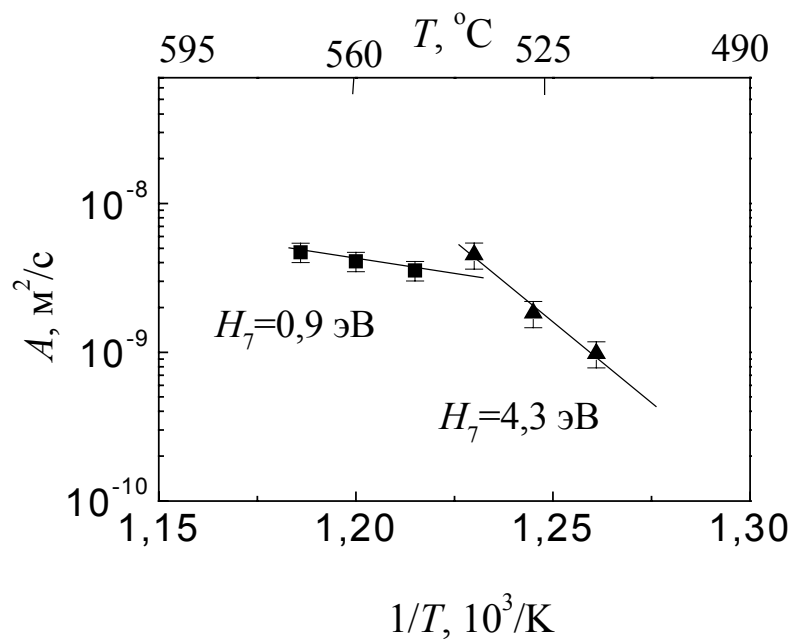


Рис. 59. Температурные зависимости подвижности тройных стыков в системе $\langle 100 \rangle$.

нанесены также и значения подвижности для стыков № 4 (область *стыковой* кинетики, $H_4 = 3,3$ эВ), № 5 (область *границной* кинетики, $H_5 = 1,3$ эВ), № 6 (область *стыковой* кинетики, $H_6 = 3,6$ эВ) в системе $\langle 100 \rangle$. В зависимости от температуры исследования, в изучаемых образцах наблюдалась *стыковая* или *границная* кинетика.

Интересно сравнить движение стыков № 5, № 6 и № 7. Все эти стыки образованы одними и теми же границами наклона $\langle 100 \rangle$, но расположенными так, что прямолинейная (или достраиваемая) граница для каждого образца различается (рис. 60). Для стыков, состоящих из одних и тех же границ, можно предположить, что структура самого стыка (линии сопряжения трех границ) будет одинаковой. Если представить существования подобного тройного стыка в поликристаллическом материале, то (как видно из рис. 59) до температуры $T = 540^\circ\text{C}$ наименьшей подвижностью обладает тройной стык образца № 7; в области температур $540\text{--}575^\circ\text{C}$ – стык № 5, а выше 575°C – стык № 7. Схематически зависимость направления смещения тройного стыка от температуры показана на рис. 61. Экспериментально подобное смещение (когда до определенной температуры происходит рост зерна в одном направлении, а после этой температуры – в другом) наблюдалось *in-situ* при росте зерен в поликристаллическом Zn (рис. 62).

Рассмотрим движение тройных стыков № 5 и № 7 на участке *границной* кинетики, где на подвижность системы не оказывает существенного влияния подвижность тройного стыка. Исходя из того, что для данных систем одна из двух сокращающихся границ одинакова (разориентация – 12°), а значение энергии активации отличаются, можно предположить, что на данном температурном участке подвижность системы определяет граница $\varphi = 25^\circ$ для образца № 5 и $\varphi = 37^\circ$ для образца № 7. Если нанести эти значения энергии активации на график зависимости энергии активации от угла разориентации границы в бикристалле (рис. 63),

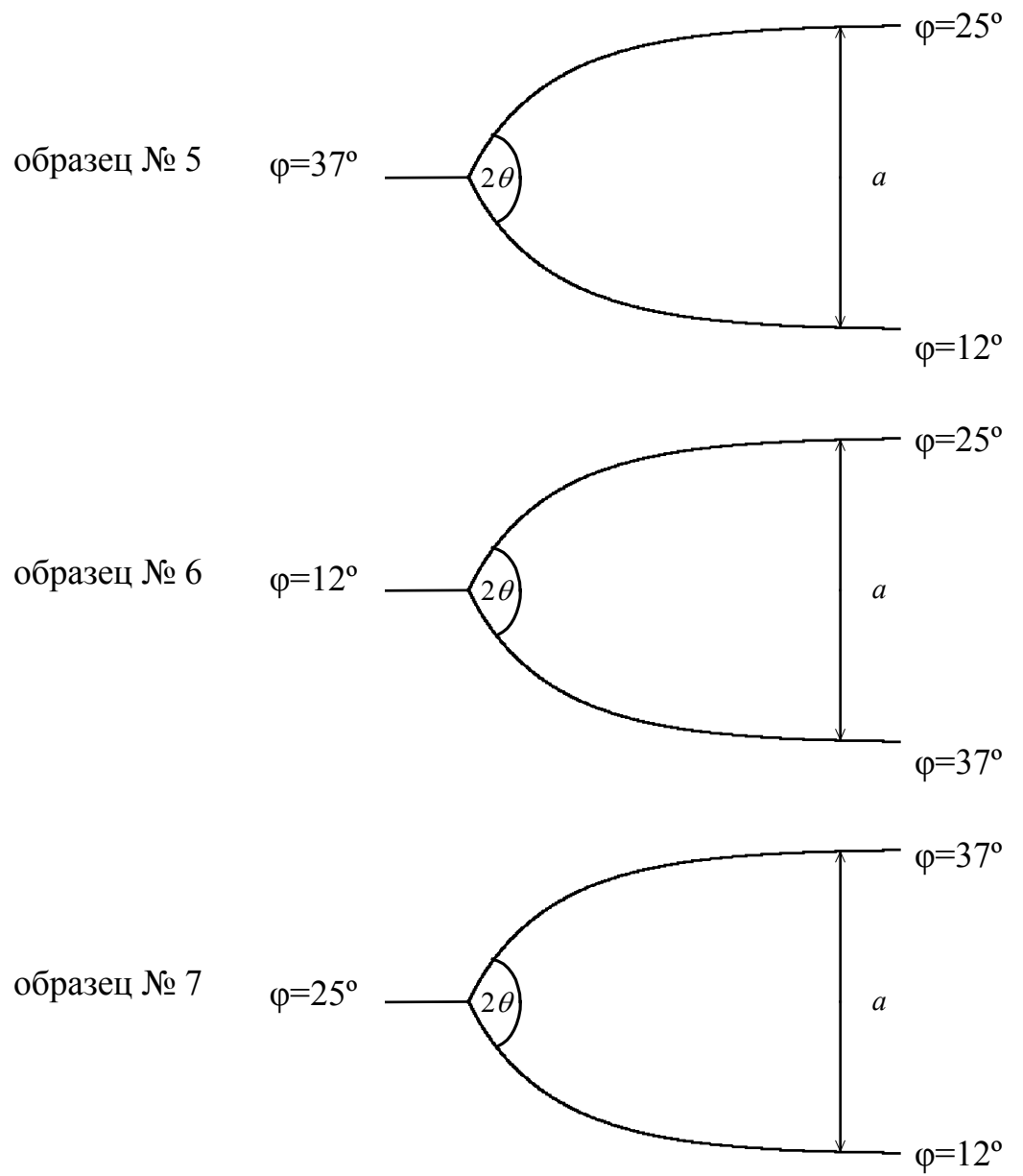


Рис. 60. Геометрическая конфигурация тройных стыков № 5, 6, 7.

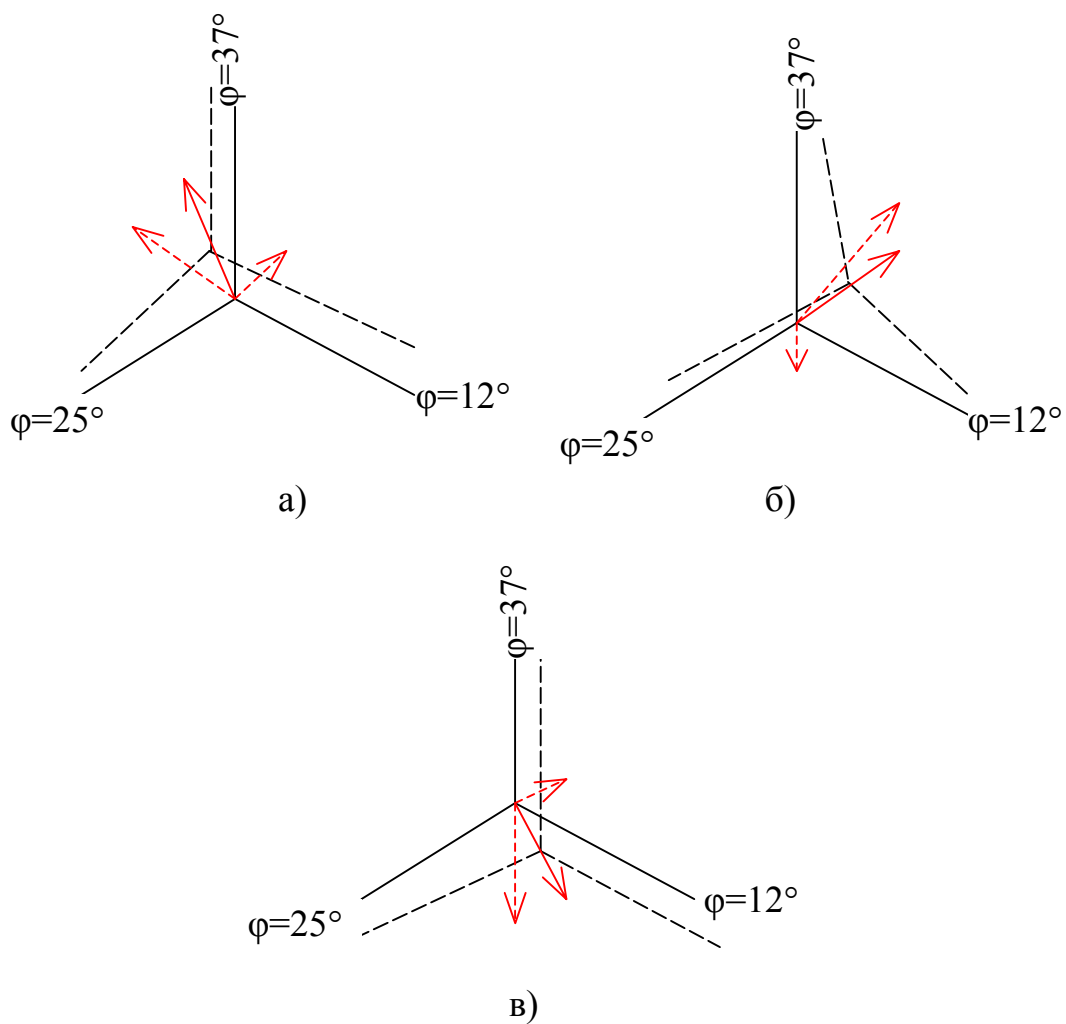


Рис. 61. Схема зависимости направления смещения тройного стыка от температуры: а) до 540°C ; б) $540\text{-}575^\circ\text{C}$; в) выше 575°C .

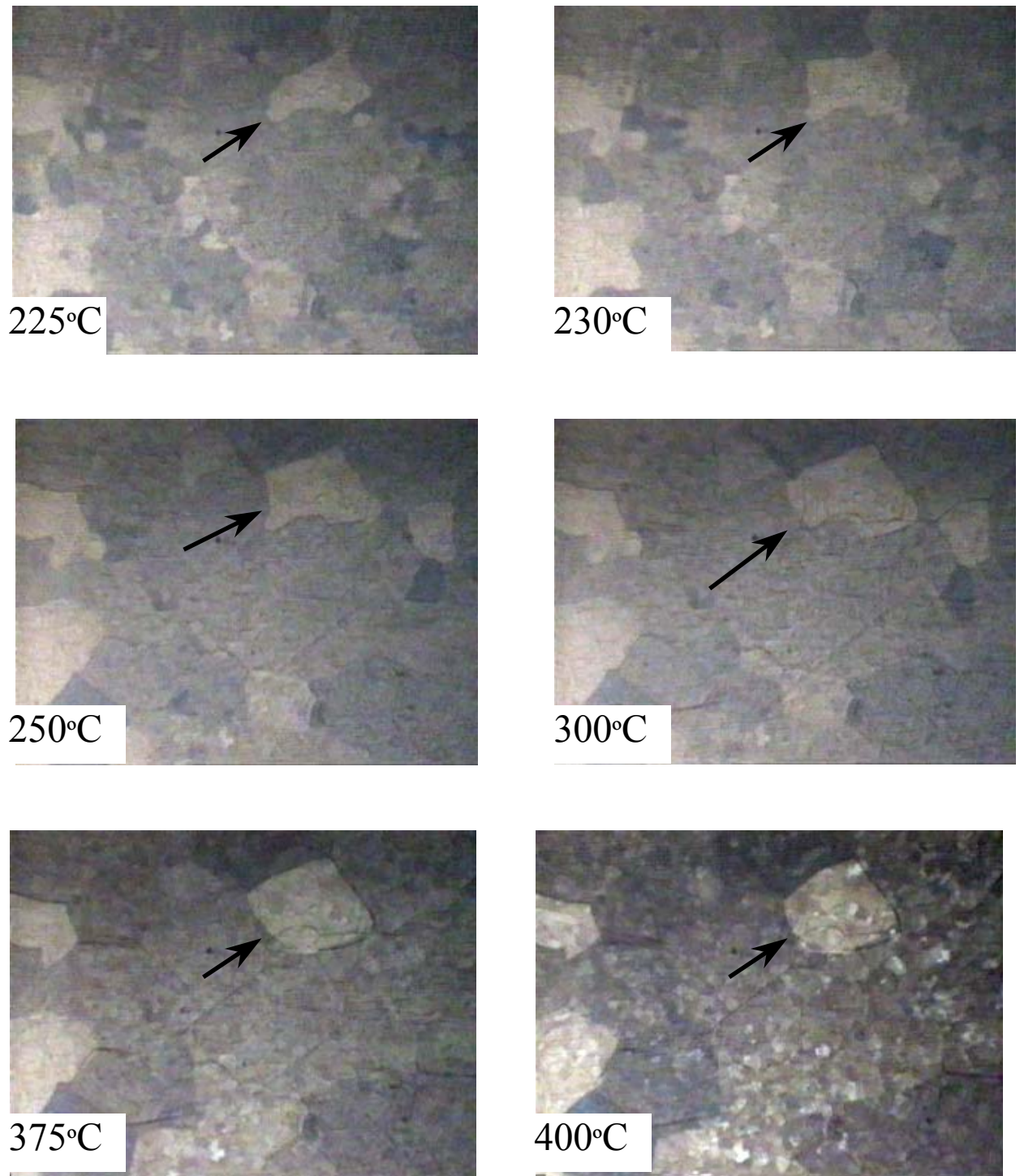


Рис. 62. Кинограмма наблюдения *in-situ* за ростом зерен в поликристаллическом Zn.

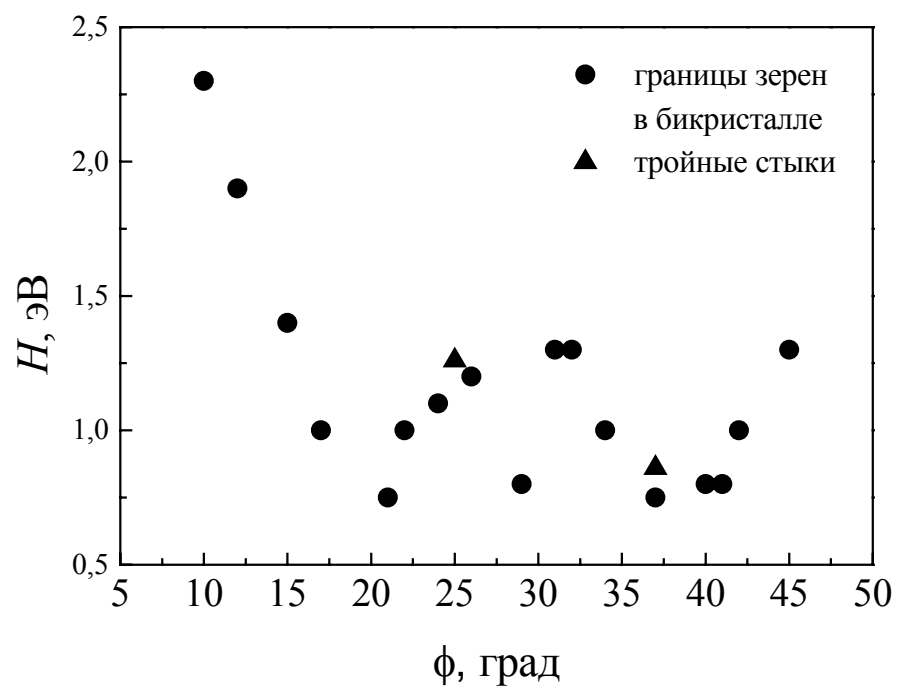


Рис.63. Зависимость энергии активации от угла разориентации для границ зерен [14] и тройных стыков № 5 и № 7 (на участке *граничной* кинетики) в системе <100>.

то видно, что эти значения близки. Это еще раз подтверждает тот факт, что начиная с некоторой температуры подвижность системы границ зерен с тройным стыком определяется подвижностью одной из сокращающихся границ (видимо, на высокотемпературном участке подвижность границы $\varphi=12^\circ$ выше, чем границ $\varphi=25^\circ$ и $\varphi=37^\circ$).

в) Исследование температурных зависимостей подвижности тройных стыков <110>

Для исследования движения тройных стыков в системе <110> были выращены следующие образцы:

№ 8: сокращающиеся границы: $\varphi=27^\circ$ (близкая к Σ 19) и $\varphi=22^\circ$ (близкая к Σ 51); достраиваемая граница: $\varphi=5^\circ$ – малоугловая.

№ 9: сокращающиеся границы: $\varphi=44^\circ$ (близкая к Σ 57) и $\varphi=25^\circ$ – высокоугловые границы; достраиваемая граница: $\varphi=15^\circ$ – малоугловая.

В системе <110> было изучено движение только двух стыков, однако и для данных образцов мы наблюдали общие закономерности движения тройных стыков. Так для тройного стыка № 8 наблюдался переход от *стыковой* кинетики к *граничной* в температурном интервале $510\text{--}530^\circ\text{C}$ (рис. 64). Увеличение угла θ , роста безразмерного параметра Λ и скорости смещения тройного стыка № 8 в зависимости от температуры приведены на рис. 65, 66 и 67. Стык № 9 двигался в интервале температур *граничной* кинетики. К сожалению, данные по подвижностям границ наклона в бикристаллах Al с разориентациями близкими к разориентациям сокращающихся границ в тройных стыках <110> отсутствуют. Поэтому, мы не можем сравнить полученные данные по движению тройных стыков <110> на участке *граничной* кинетики с данными по движению одиночных границ зерен <110> в бикристаллах.

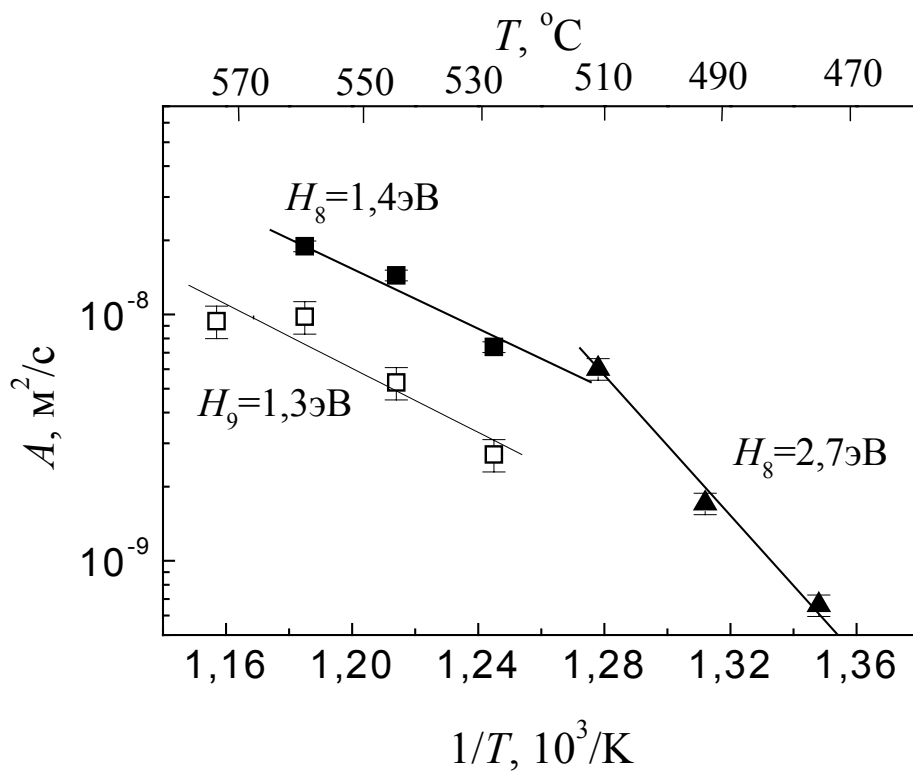


Рис. 64. Температурные зависимости подвижности тройных стыков в системе $\langle 110 \rangle$.

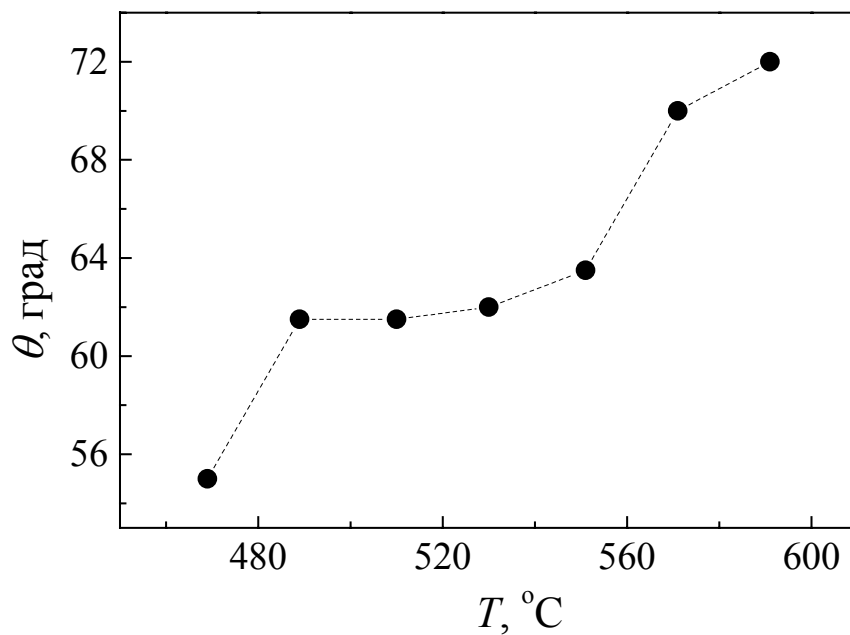


Рис. 65. Температурная зависимость угла θ для тройного стыка № 8 системы $\langle 110 \rangle$.

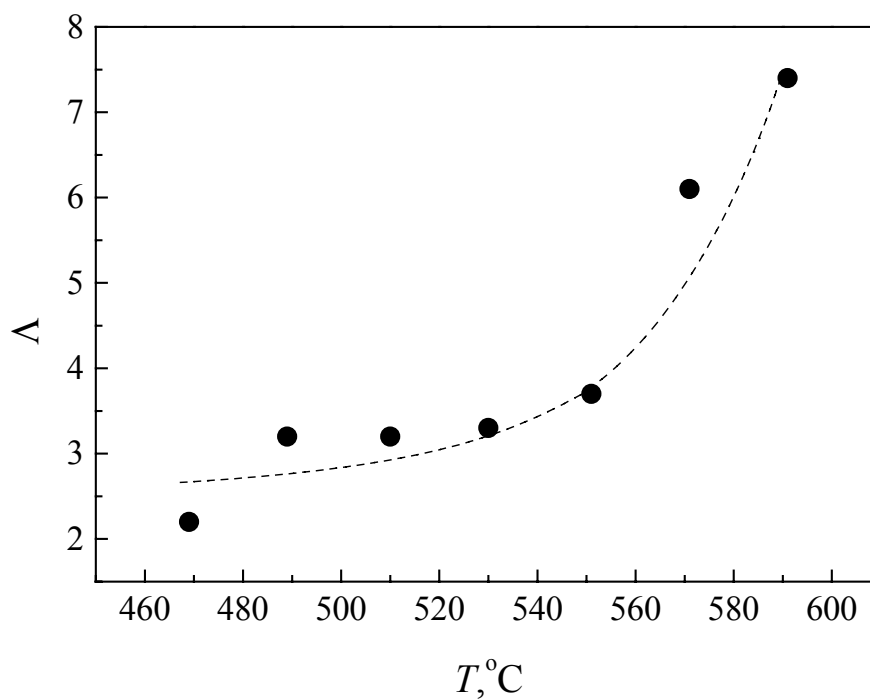


Рис. 66. Температурная зависимость безразмерного параметра Λ для тройного стыка № 8 системы $\langle 110 \rangle$.

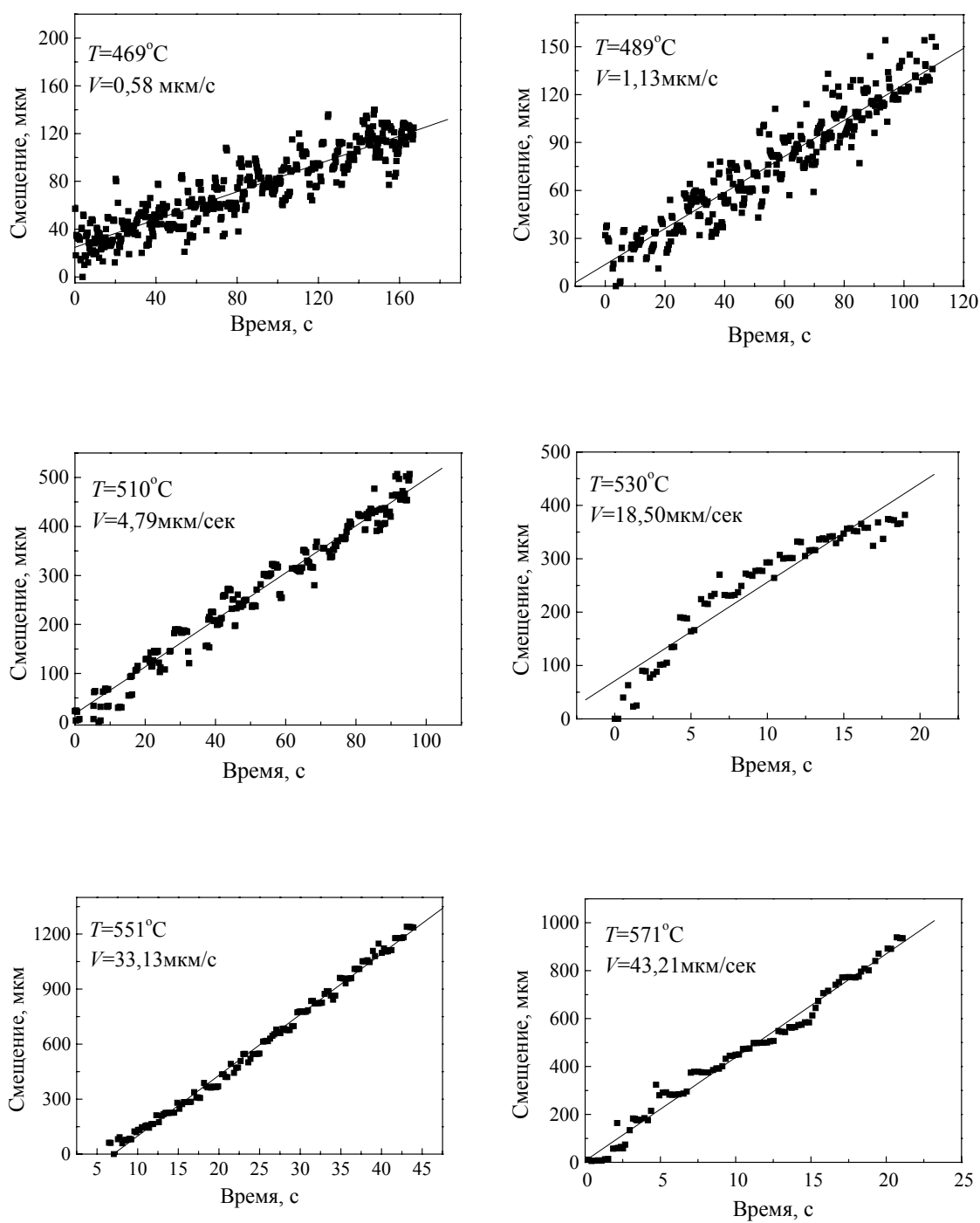


Рис. 67. Скорости движения тройного стыка № 8 при различных температурах.

г) Компенсационный эффект

Линейная зависимость между энергией активации H и логарифмом предэкспоненциального множителя A_0 (компенсационный эффект) наблюдалась при исследовании термически активируемых процессов в границах зерен [13, 95]. Подробно данное явление рассмотрено в I главе. Из рис. 68 видно, что существует температура T_C , при которой подвижности границ в бикристалле становятся равными. До этой температуры наибольшей подвижностью обладают границы зерен с низкой энергией активации H , а выше T_C – с высокой [95].

Подобное линейное соотношение между H и $\log A_0$ наблюдалось и для тройных стыков (рис. 69 – 71). Температуры компенсации при миграции тройных стыков близки к температурам компенсации при миграции одиночных границ зерен в бикристаллах данной кристаллографической системы (за исключением системы $\langle 110 \rangle$; данных для этой системы, как для границ зерен, так и для тройных стыков, недостаточно, чтобы объяснить расхождение). Если предположить, что температура компенсации – это не что иное, как температура сосуществования низко- и высокотемпературного состояний системы, то совпадение температур компенсации для границ зерен и тройных стыков может означать схожесть механизмов движения этих объектов на одном из температурных участков. Это подтверждается приведенными выше данными по миграции тройного стыка на высокотемпературном участке (где его движение подобно движению границы зерна в бикристалле).

Интересно сравнить температуру компенсации и температуру перехода от *стыковой* кинетики к *граничной* для тройных стыков (данные приведены в табл. 4). Температура компенсации практически совпадает с температурой кинетического перехода.

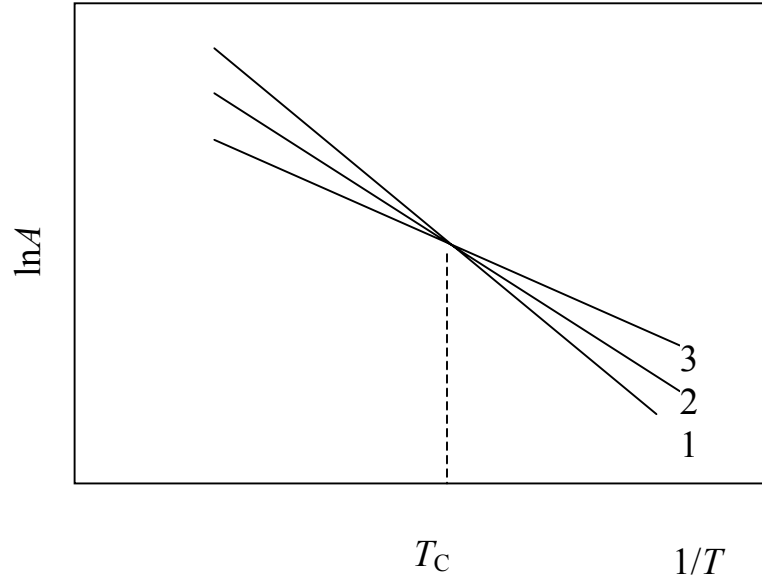


Рис. 68. Схема, демонстрирующая компенсационный эффект для подвижности границ зерен A в бикристаллах выше и ниже температуры компенсации T_C ($H_1 > H_2 > H_3$; $T > T_C$: $A_1 > A_2 > A_3$; $T < T_C$: $A_1 < A_2 < A_3$)

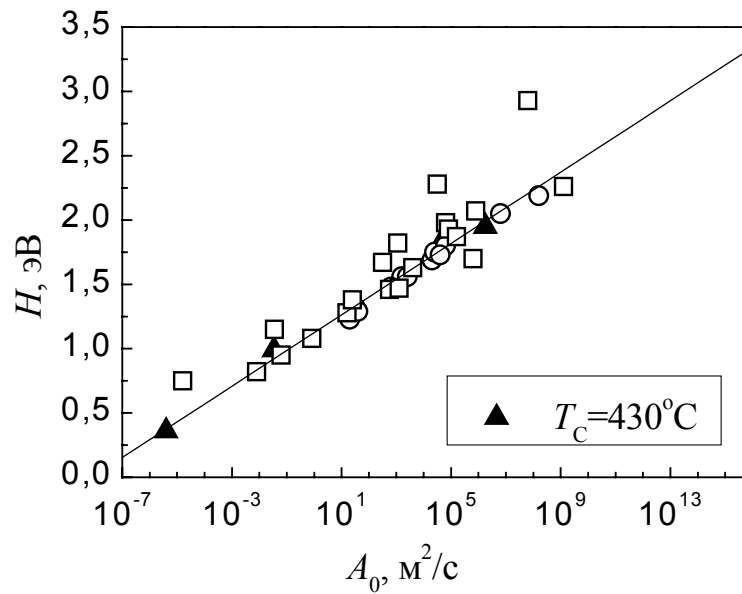


Рис. 69. Зависимости энергии активации миграции от предэкспоненциального множителя в системе $\langle 111 \rangle$ для: тройных стыков – \blacktriangle ; границ наклона – \circ [13], \square [93].

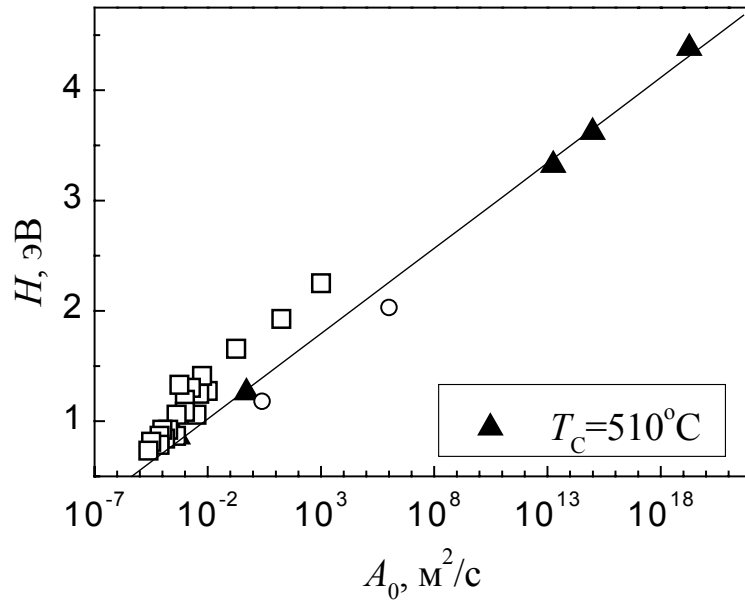


Рис. 70. Зависимости энергии активации миграции от предэкспоненциального множителя в системе $\langle 100 \rangle$ для: тройных стыков – \blacktriangle ; границ наклона – \circ [14], \square – [93].

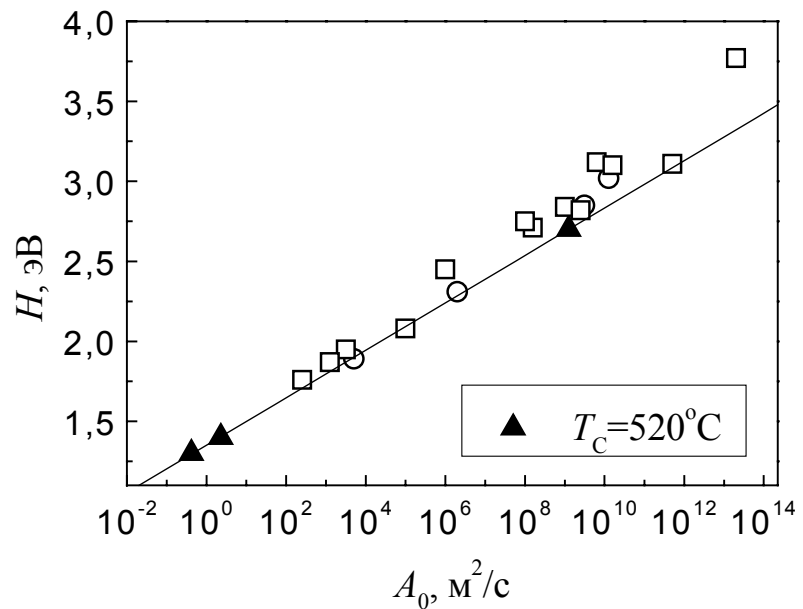


Рис. 71. Зависимости энергии активации миграции от предэкспоненциального множителя в системе $\langle 110 \rangle$ для: тройных стыков – \blacktriangle ; границ наклона – \circ [13], \square – [93].

Таблица 4. Температурные характеристики миграции одиночных границ зерен и тройных стыков в Al.

Кристаллографическая ось	Границы зерен		Тройные стыки	
	Температура компенсации $T/T_{\text{плавления}}$		Температура кинетического перехода $T/T_{\text{плавления}}$	
<100>	1,08 [14]	0,82 [93]	0,84	0,85
<111>	0,77 [13]	0,75 [93]	0,75	0,76
<110>	0,92 [13]	0,94 [93]	0,85	0,85

Совпадение температуры компенсации и температуры перехода от *стыковой* кинетики к *границной* можно объяснить следующей схемой (рис. 72). Если рассчитать движение системы границ зерен с тройным стыком по *стыковой* кинетике (на графике – «ТС») и по *границной* (на графике – «ГЗ»), то можно видеть, что для одной и той же системы линии пересекутся при некоторой температуре, которая будет одновременно являться и температурой компенсации и температурой кинетического перехода.

На сегодняшний день, из-за недостаточного количества данных нельзя утверждать, что температура компенсации и температура перехода обусловлены одним и тем же явлением – зернограницным структурным переходом. Однако можно предположить возможность такого явления.

Специфические явления, связанные с зернограницным фазовым переходом, можно разделить на два больших класса: 1) скачкообразное изменение термодинамических характеристик и 2) скачкообразное изменение кинетических характеристик [96]. Хотя явления первого класса более фундаментальны, явления второго класса более доступны

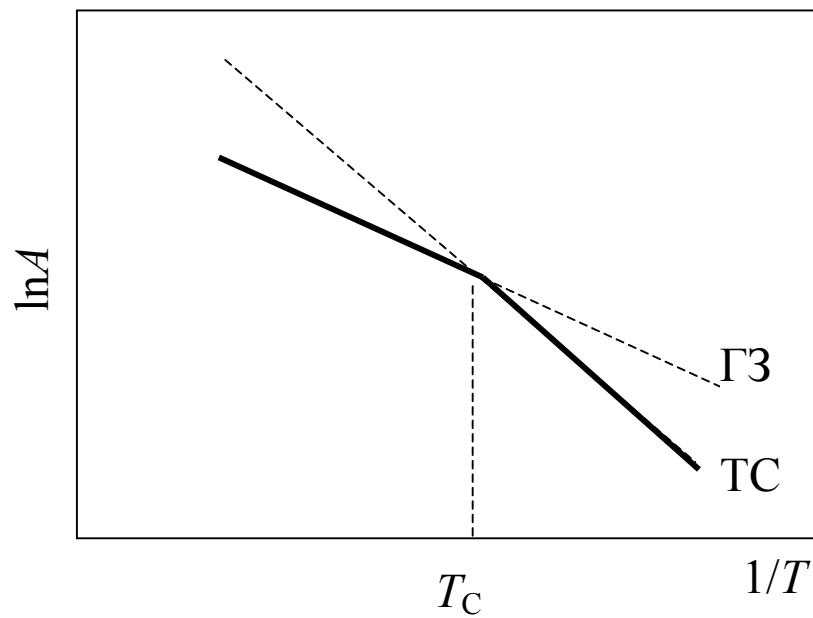


Рис. 72. Схема, демонстрирующая компенсационный эффект для подвижности тройных стыков A выше и ниже температуры компенсации T_C :

$$T > T_C: A_{ТС} > A_{ГЗ};$$

$$T < T_C: A_{ТС} < A_{ГЗ}$$

экспериментальному изучению, и скачки кинетических характеристик тройных стыков при различных превращениях, вообще говоря, должны быть более заметными, чем скачки термодинамических характеристик. Если предположить, что при некоторой температуре происходит изменение зернограницной структуры в области тройного стыка, то существованием кинетического перехода можно было бы объяснить различия высоко- и низкотемпературных участков его движения. В поликристаллах, содержащих очень большое число границ всевозможных ориентаций, трудно выявить температуру перехода. По этой причине исследование превращений лучше всего проводить на индивидуальных тройных стыках, наблюдая за скачками кинетических характеристик.

д) Анализ полученных результатов с точки зрения механизма движения тройных стыков

Из вышеизложенных результатов по миграции тройных стыков для трех исследованных кристаллографических систем можно выделить следующие закономерности движения:

- при относительно низких температурах зернограницные системы с одиночным тройным стыком демонстрируют *стыковую* кинетику, для которой характерны большие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя;
- существует температура (интервал температур), в которой (ом) происходит изменение кинетики движения (температура определяется кристаллографическими параметрами системы границ зерен с тройными стыками);
- при относительно высоких температурах наблюдается *граничный* режим кинетики, характеризующийся низкими значениями энергий активации (сравнимыми с энергией активации при движении одиночных границ зерен) и сопровождающийся увеличением угла в вершине тройного стыка.

До температуры кинетического перехода для трех стыков (№ 1, № 7, № 8), демонстрировавших *стыковую* кинетику (сокращающиеся границы были специальными) лимитирующей стадией была достройка третьей границы. Это может быть связано с тем, что специальные границы хорошо упорядочены и движутся с низкими энергиями активации. На низкотемпературном участке движения они обладают большей подвижностью (рис. 68) и не могут оказывать тормозящего влияния на движение всей системы. Энергии активации же движения системы границ зерен с тройным стыком достаточно велики на этом участке. Эта ситуация может иметь место, когда:

- 1) движение тройного стыка лимитируется диффузионным движением адсорбированной на нем примеси. Тогда энергия активации процесса равна сумме энергии активации диффузии примеси и энергии связи примеси с достраиваемой границей [40]. Однако максимальное значение этой суммы (до 1,5 эВ [95, 97]) значительно меньше величин, наблюдавшихся в наших экспериментах;
- 2) другим возможным объяснением больших значений H и A_0 является механизм движения границ. Однако, если для индивидуальных границ зерен рассматриваемые величины характеризовались *групповыми коллективными переходами* атомов через границу (рис. 73, [25]), то ситуация с тройным стыком сложнее. Дело в том, что происходит не только уменьшение площади искривленных границ, но и формирование (или удлинение) прямолинейной границы. На индивидуальных объектах (т.е. тройных стыках) это явление наблюдается впервые и пока сложно делать выводы о механизме миграции тройного стыка.

Выше температуры перехода подвижность границ зерен с низкой энергией активации (рис. 68) становится меньше подвижности границ с большей энергией активации. Подобное поведение наблюдается и на

графиках зависимости подвижности тройных стыков от температуры. Теперь высокоэнергетический процесс достройки третьей границы идет быстрее. Третья граница для систем, демонстрирующих переход к *граничной* кинетике, не являлась специальной, и высокотемпературный участок движения, видимо, сильно сказался на ее структуре и не повлиял на механизм ее достройки. Однако при высоких температурах меняется структура специальных границ [98]. Она становится более рыхлой, и границы перестают быть специальными [99]. С изменением структуры границ, меняется, видимо, и механизм их движения. Движение этих границ становится лимитирующим звеном миграции системы границ зерен с тройным стыком на высокотемпературном участке.

На основе полученных данных можно выдвинуть предположение о том, что движение зернограницных систем с тройным стыком будет определяться конфигурацией границ его составляющих. Иными словами, в поликристаллическом материале могут существовать как стыки, оказывающие тормозящее влияние на рост зерен при низких температурах, так и стыки, не оказывающие существенного влияния на движение границ зерен. Поэтому для понимания процессов роста зерен, происходящих в поликристаллах, необходимо исследовать миграцию индивидуальных тройных стыков различной кристаллографической конфигурации, образованных границами разного типа и углов разориентации.

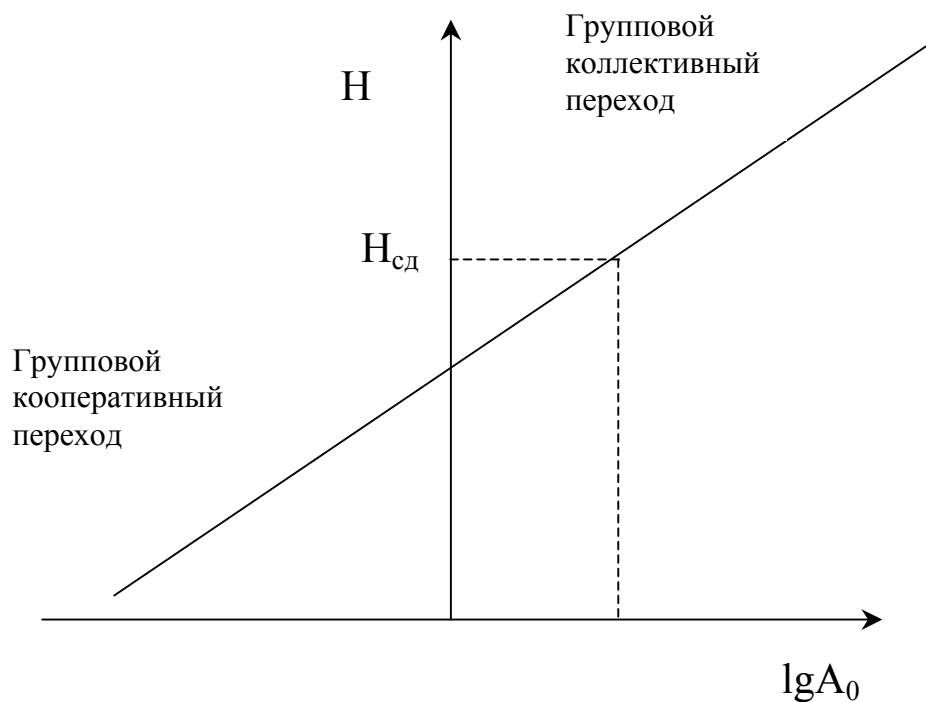


Рис. 73. Схематическое представление зависимости энергии активации H от логарифма предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности $\lg A_0$. $H_{сд}$ – энергия активации самодиффузии в Al (около 1,5 эВ, [100]).

3.2. Влияние давления на подвижность индивидуальных тройных стыков в алюминии

Согласно современным представлениям, высокоугловые границы зерен имеют кристаллическую структуру, допускающую геометрическое описание. В качестве основной черты, отличающей структуру границы от структуры образующих ее зерен, можно назвать наличие в границе некоторого свободного объема. Образованный тремя границами стык не только «наследует» свободный объем границ, но и вносит дополнительный по линии сопряжения этих границ. Разумно предположить, что величина этого свободного объема в тройном стыке влияет на процесс его миграции. Кроме того, постановка экспериментов по изучению миграции под гидростатическим давлением на одиночных тройных стыках с использованием высокочистых материалов дает возможность более обоснованно подойти к анализу наименее изученного аспекта процесса миграции тройных стыков – его механизма. В этом смысле существенный вклад может дать введение гидростатического давления в качестве интенсивного параметра, поскольку изучение зависимости скорости движения тройного стыка от давления позволяет определить важный активационный параметр миграции – величину активационного объема V^* , представляющего собой разность объемов системы в основном и активированном состояниях.

а) Экспериментальные результаты исследования температурных и барических зависимостей миграции одиночного тройного стыка <100> в алюминии

Эксперимент проводился на тройном стыке № 4. Две сокращающиеся границы близки к специальным, достраивающаяся граница – малоугловая.

Исследования проводились при атмосферном давлении в интервале температур 460–495°C и при высоких гидростатических давлениях до 0,9 ГПа при температуре 460°C. Данная температура соответствует *стыковому* механизму движения системы границ зерен с тройным стыком. Методика

проведения экспериментов под давлением и измерения скорости миграция описаны в главе II (раздел 2. 4.) При атмосферном давлении образцы отжигались в той же высокотемпературной камере.

Рассмотрим полученные экспериментальные результаты. На рис. 74 и 75 приведены температурные и барические зависимости скорости движения тройного стыка исследованного образца. (Зависимость подвижности от температуры приведена на рис. 59). Как видно из рис. 75, изменение гидростатического давления влияет на скорость движения тройного стыка.

По наклону прямой (рис. 76) и в соответствии с формулой (85) можно рассчитать активационный объем миграции стыка V^* :

$$\partial \ln(v) / \partial p = - V^* / RT, \quad (85)$$

где R – газовая постоянная, T – температура, p – давление, V^* – активационный объем, v – скорость процесса.

Отношение величины активационного объема V^* к атомному Ω составляет 0,45.

В настоящее время не существует механизма, объясняющего движение тройного стыка. Но с формальной точки зрения движение тройного стыка соответствует созданию прямолинейной границы. Если предположить, что этот процесс связан с диффузионными процессами в границах зерен, то активационный объем должен быть близок к активационному объему диффузии по границам зерен. Действительно, экспериментальные данные [101, 84] по диффузии Zn в границах наклона $\langle 100 \rangle$ бикристаллов Al говорят в пользу подобного предположения: V^* составляет $0,26 \div 0,39 \Omega$.

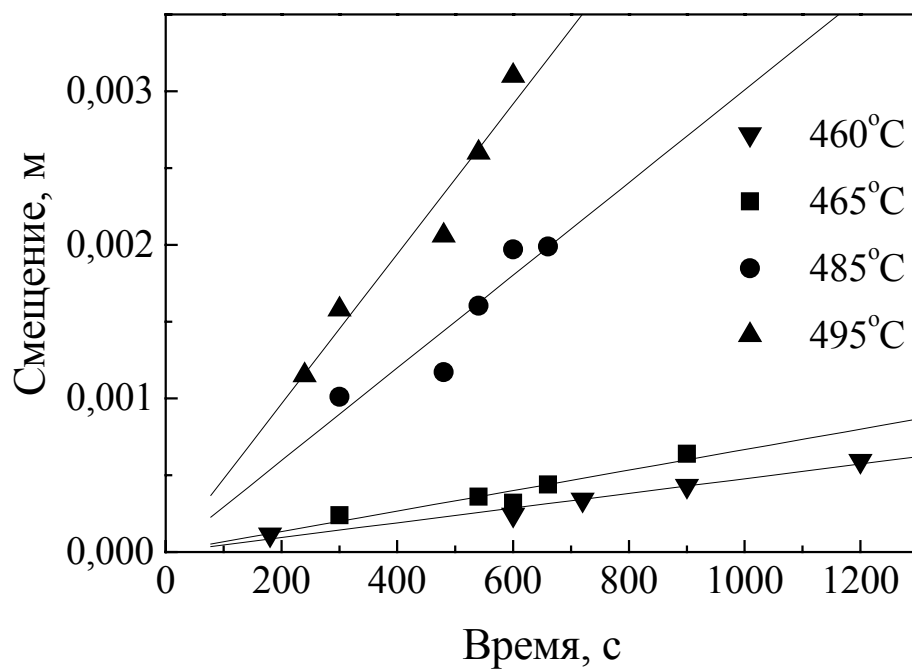


Рис. 74. Температурные зависимости скорости движения тройного стыка № 4.

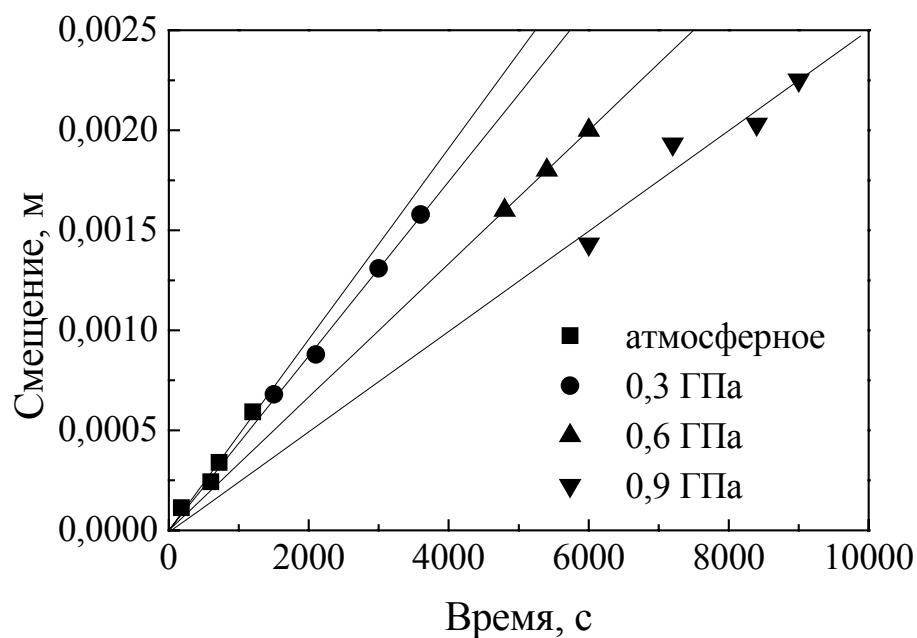


Рис. 75. Зависимость скорости движения тройного стыка № 4 от гидростатического давления при температуре 460°C.

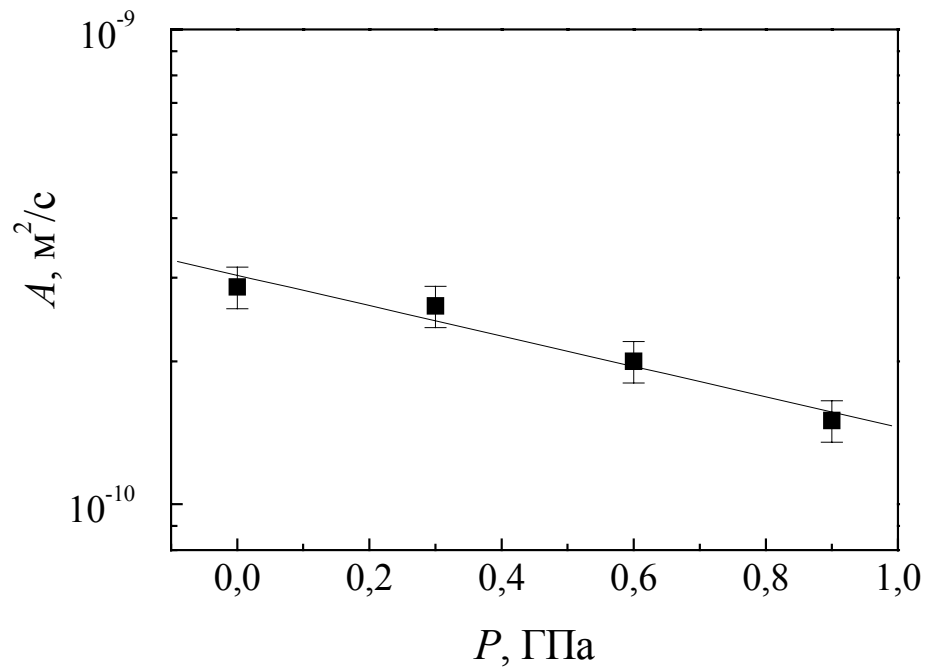


Рис. 76. Зависимость подвижности тройного стыка № 4 от гидростатического давления.

По материалам главы опубликованы следующие работы:

1. V.G.Sursaeva, S.G.Protasova and A.Yu.Tuflin
The role of the triple junctions during grain growth,
Mater. Sci. Forum **294/296** (1998), pp. 521 – 524.
2. S.G.Protasova, V.G. Sursaeva
The Kinetic Parameters of Triple junction motion in Aluminium, *Defect and Diffusion Forum*, Vols. **194 – 199** (2001), pp. 1259 – 1264.
3. V.G. Sursaeva, S.G. Protasova, B.B. Straumal
Meyer – Neldel Rule for Kinetic Properties of Grain and Interphase Boundaries, *Defect and Diffusion Forum*, Vols.**192 – 193** (2001), pp. 15 – 26.
4. S.G. Protasova, G. Gottstein, D.A. Molodov, V.G. Sursaeva, L.S. Shvindlerman
Triple Junction Motion in Aluminum Tricrystals, *Acta Mater.*, **49** (2001), pp. 2519 –2525.
5. V.G. Sursaeva, S.G. Protasova
Compensation effect for the kinetic properties of triple junctions, *Interface Sci*, Vols. **9** (2001), pp. 319 – 323.
6. S.G. Protasova, V.G. Sursaeva
Triple junctions effect on the grain growth in nanostructured materials, *Interface Sci*, Vols. **9** (2001), pp.307-311.
7. D.A. Molodov, G. Gottstein, S.G. Protasova, V.G. Sursaeva, L.S. Shvindlerman

Motion of grain boundaries with triple junctions in aluminium., In: *Recrystallization and Grain Growth*, G. Gottstein and D. Molodov (eds.), Springer Verlag, 2001.

Глава 4. Влияние температуры и давления на рост зерен в поликристаллах алюминия

4.1. Влияние температуры на рост зерен в поликристаллах алюминия

Несмотря на большое количество экспериментальных данных, при построении теории роста зерен в поликристаллах возникают все новые и новые вопросы. Практическая потребность в знании закономерностей рекристаллизации стимулирует новые исследования. Ведущиеся параллельно эксперименты на одиночных границах зерен в бикристаллах, тройных стыках и поликристаллических материалах помогают пониманию основ сложных процессов рекристаллизации.

а) Рост зерен в одномерных и двумерных поликристаллах алюминия

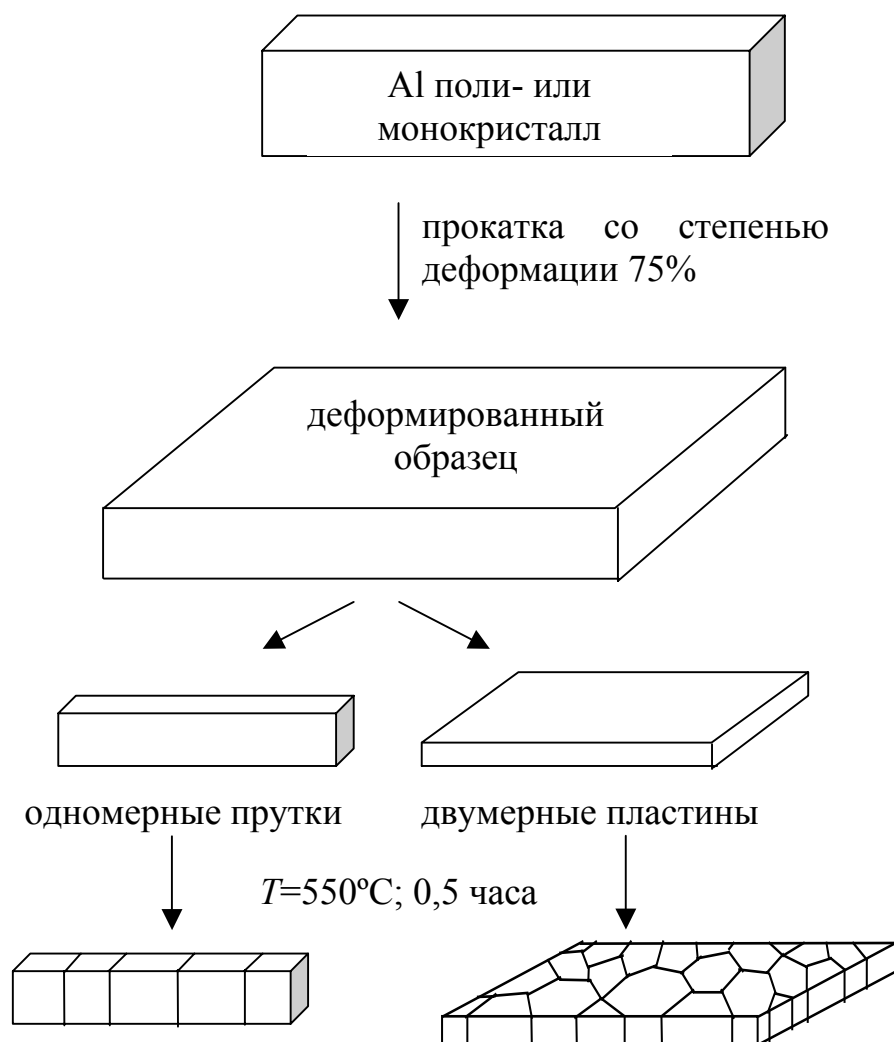
Исследование эволюции зеренной структуры в одномерных поликристаллах (где нет тройных стыков, и на свойства границы не влияют остальные границы) представляет большой интерес. Ориентационные характеристики границ в таких структурах подробнейшим образом были изучены при длительных отжигах в проволоках Al при разных температурах и различной степени волочения [84]. Полученные для одномерных структур данные сравнивались с данными по распределению границ зерен в двумерных фольгах. Однако различия в термомеханической обработки одно- и двумерных образцов не позволяли проследить эволюцию структуры на одинаковых стадиях отжига. Поэтому нами были приготовлены одномерные и двумерные объекты при одинаковой термомеханической обработке.

Методика приготовления образцов с «бамбуковой» (одномерной) и «паркетной» (двумерной) структурой подробно описана в главе II и приведена на рис. 77. Определение разориентации зерен было выполнено с

использованием методики получения картин каналирования в сканирующем электронном микроскопе [85].

В пластинах с двумерной «паркетной» структурой было обнаружено, что существуют зерна с различными ориентациями нормалей к поверхностям образцов. Пространственное распределение границ зерен не является случайным. В образцах наблюдалась текстура $\langle 111 \rangle$. Поэтому на большей части образца присутствуют малоугловые границы. Высокоугловые границы встречаются в меньшем количестве: ими разделены зерна с нормалью к плоскости поверхности $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. Незначительное количество специальных границ наблюдалось лишь в кластерах. Средняя скорость роста зерен в кластерах выше, чем в целом по образцу (табл. на рис. 77). Это может быть связано с тем, что малоугловые границы $\langle 111 \rangle$ являются малоподвижными, и рост зерен может осуществляться движением высокоугловых границ, окружающих колонию, и стыков конфигурации высокоугловые границы (сокращающиеся) – малоугловая граница (достраиваемая). Таким образом, происходит рост кластеров. Интервалы изменений средней скорости роста зерен для различных структур схематически показаны на рис. 78.

В прутках с «бамбуковой» структурой тройные стыки отсутствуют. Зерна разделены, в основном, высокоугловыми границами. Малоугловых границ мы не наблюдали. Средняя скорость роста зерен была ниже, чем скорость движения границ зерен в бикристаллах, но выше чем скорость роста зерен в образцах с «паркетной» структурой. На данном температурном участке можно было ожидать, что рост зерен в поликристаллах будет контролироваться подвижностью границ зерен. Однако присутствие в двумерных поликристаллах значительной доли малоугловых границ, являющихся малоподвижными, может оказать влияние на разницу в скорости роста зерен в одно- и двумерных поликристаллах.



начальное состояние образцов	Линейная скорость роста зерен, мм/с		
	«бамбуковая» структура	«паркетная» структура	
		в кластере	по образцу
поликристалл	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
монокристалл	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$

Рис. 77. Схема получения образцов и результаты эксперимента.

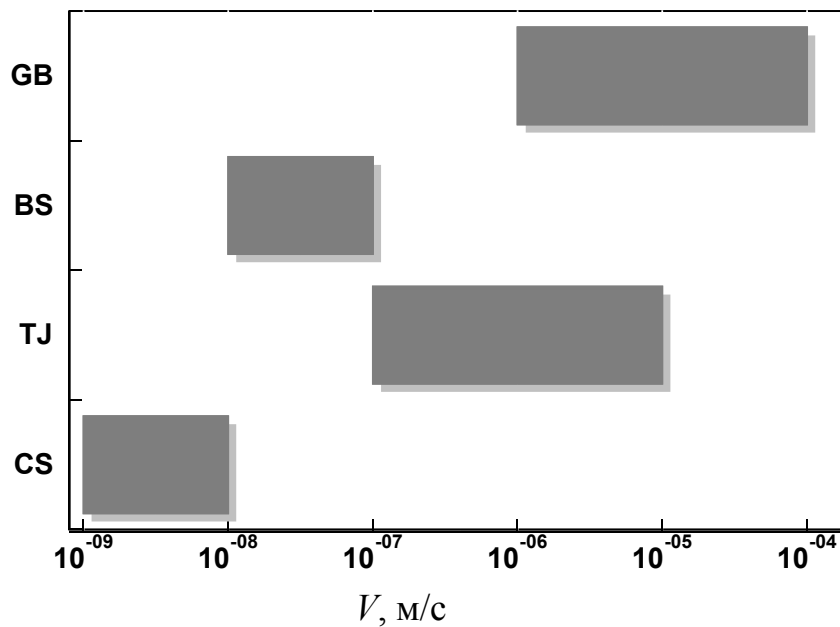


Рис. 78. Схематическое изображение интервалов изменения скорости роста зерен для различных объектов: CS – образцы с «паркетной» структурой; TJ – индивидуальные тройные стыки; BS – образцы с «бамбуковой» структурой; GB – границы зерен в бикристаллах.

Рост зерен в направлении оси образца происходит под действием силы, стремящейся сократить поверхностную энергию границы, изменяя положение границы в кристалле и ее площадь [15, 84]. Границы могут передвигаться и за счет разницы поверхностных натяжений внешней поверхности образца.

б) Влияние начальной кристаллографической структуры образца на рост зерен в двумерных поликристаллах

Изучалась эволюция зеренной структуры в двумерных алюминиевых пластинах (полученных при деформации прокатки монокристаллов $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и поликристаллов) на стадии *нормального роста* зерен. Теоретические закономерности и экспериментальные данные стадии *нормального роста* зерен описаны в главе I; методика приготовления образцов была описана в главе II.

Одним из важнейших признаков *нормального роста* зерен является так называемый параболический закон [102], т.е. линейное возрастание со временем квадрата среднего размера зерна [10, 103]. Этому соответствует линейное изменение средней площади зерна \bar{S} в зависимости от времени отжига t . Соответствующая зависимость, полученная в наших экспериментах, показана на рис. 79. Дополнительным подтверждением является неизменность во времени распределения зерен по топологическим классам (рис. 80) и по нормированным площадям – линейная зависимость среднего топологического класса \bar{n} от относительной площади S/\bar{S} (рис. 81). Данные по *нормальному росту* в образцах с «паркетной» структурой приведены в таблице 5.

Как видно из рис. 79, скорость роста зерен зависит от начального состояния образца. В монокристаллах при прокатке деформация осуществляется скольжением (в пределах блоков) по определенным

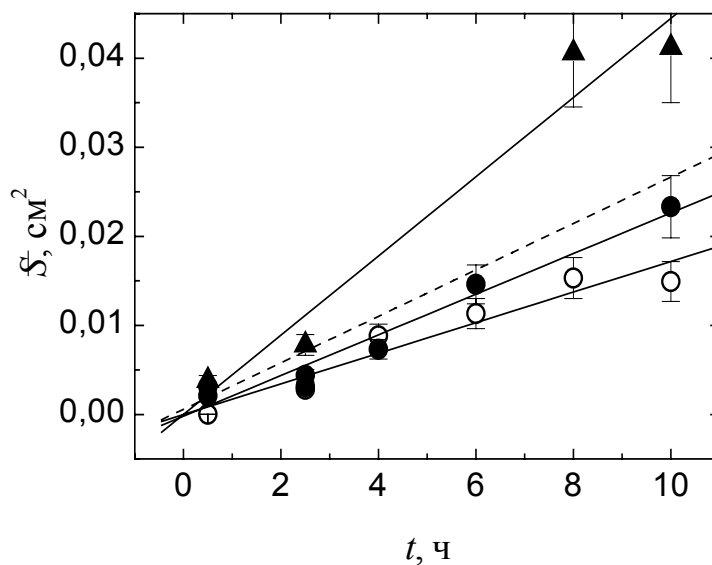


Рис. 79. Зависимость средней площади зерна от времени отжига t при $T= 500^{\circ}\text{C}$ в Al: \blacktriangle – $\langle 110 \rangle$ моно-; \bullet – $\langle 100 \rangle$ моно-; \circ – $\langle 111 \rangle$ монокристалл; прерывистая линия – поликристалл.

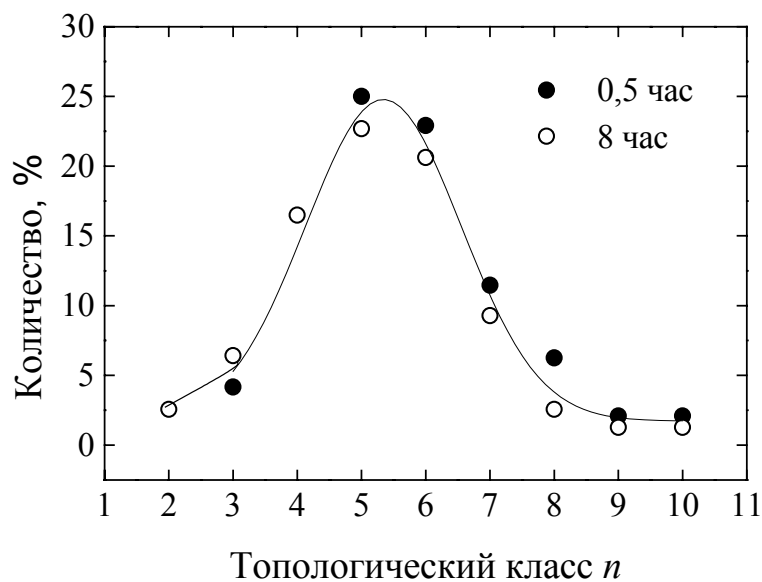


Рис. 80. Распределение зерен по топологическим классам (начальное состояние образца – монокристалл $\langle 111 \rangle$).

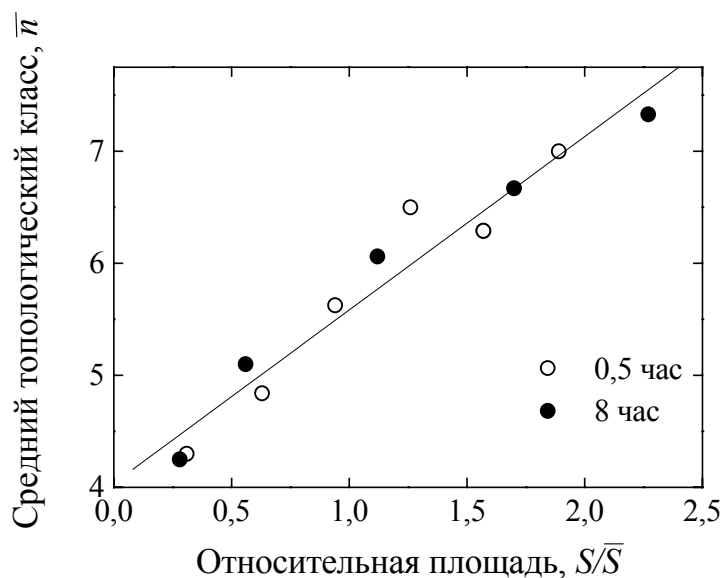


Рис. 81. Экспериментальная зависимость среднего топологического класса \bar{n} от относительной площади S/\bar{S} (начальное состояние образца – монокристалл $\langle 111 \rangle$).

Таблица 5. Кинетические параметры зернограничного ансамбля в двумерных пластинах Al.

Начальное состояние образцов	Зернограничная подвижность A , $\text{см}^2/\text{с}$	Скорость роста площади зерен V , $\text{см}^2/\text{с}$	Средний топологический класс $\bar{n}(0)$
$\langle 100 \rangle$ монокристалл	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	3,7
$\langle 110 \rangle$ монокристалл	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	3,2
$\langle 111 \rangle$ монокристалл	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	4,0
поликристалл	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	3,3

системам. Зародыши новых зерен появляются на границе двух блоков, которые сильно деформируясь, образуют высокоугловую границу.

Мы наблюдали, что структура в пластинах Al после отжига различна. Для прокатанных монокристаллов $\langle 110 \rangle$ характерно наличие зерен с двойниковой ориентацией, а мелкие зерна с числом соседей $n = 2, 3, 4$ не обнаружены. В образцах, полученных из монокристаллов $\langle 100 \rangle$ присутствуют зерна с $n = 2, 3, 4$. Такая же начальная микроструктура наблюдалась для образцов изготовленных из бикристаллов $\langle 100 \rangle$ с границей наклона путем прокатки. Интересны результаты, полученные путем экстраполяции данных для зерен конечного размера в область значений, где $S \rightarrow 0$: $\bar{n}(0)_{100} = 3,7 \pm 0,2$, $\bar{n}(0)_{110} = 3,2 \pm 0,2$, $\bar{n}(0)_{111} = 4,0 \pm 0,2$, $\bar{n}(0)_{\text{поликристалл}} = 3,3 \pm 0,2$.

Это означает, что зерна с малым числом соседей могут уменьшаться в размерах, однако исчезают целиком сразу или не исчезают вообще (рис. 82).

Фон Нойманн и Маллинз показали, что скорость изменения площади отдельного зерна S не зависит от его размера и геометрической формы, а определяется его топологическим классом n :

$$dS/dt = -A_{GB}(2\pi - n\pi/3) = \frac{A_{GB}\pi}{3}(n-6). \quad (86)$$

Из этого уравнения Фрадков и Удлер [10] вывели выражение для среднего топологического класса (для определенной площади зерна S):

$$\bar{n}_s - 6 = \frac{3\alpha}{\pi} \left(\frac{S - \bar{S}}{\bar{S}} \right), \quad (87)$$

где α – размерный множитель:

$$\alpha = (1/A)(d\bar{S}/dt). \quad (88)$$

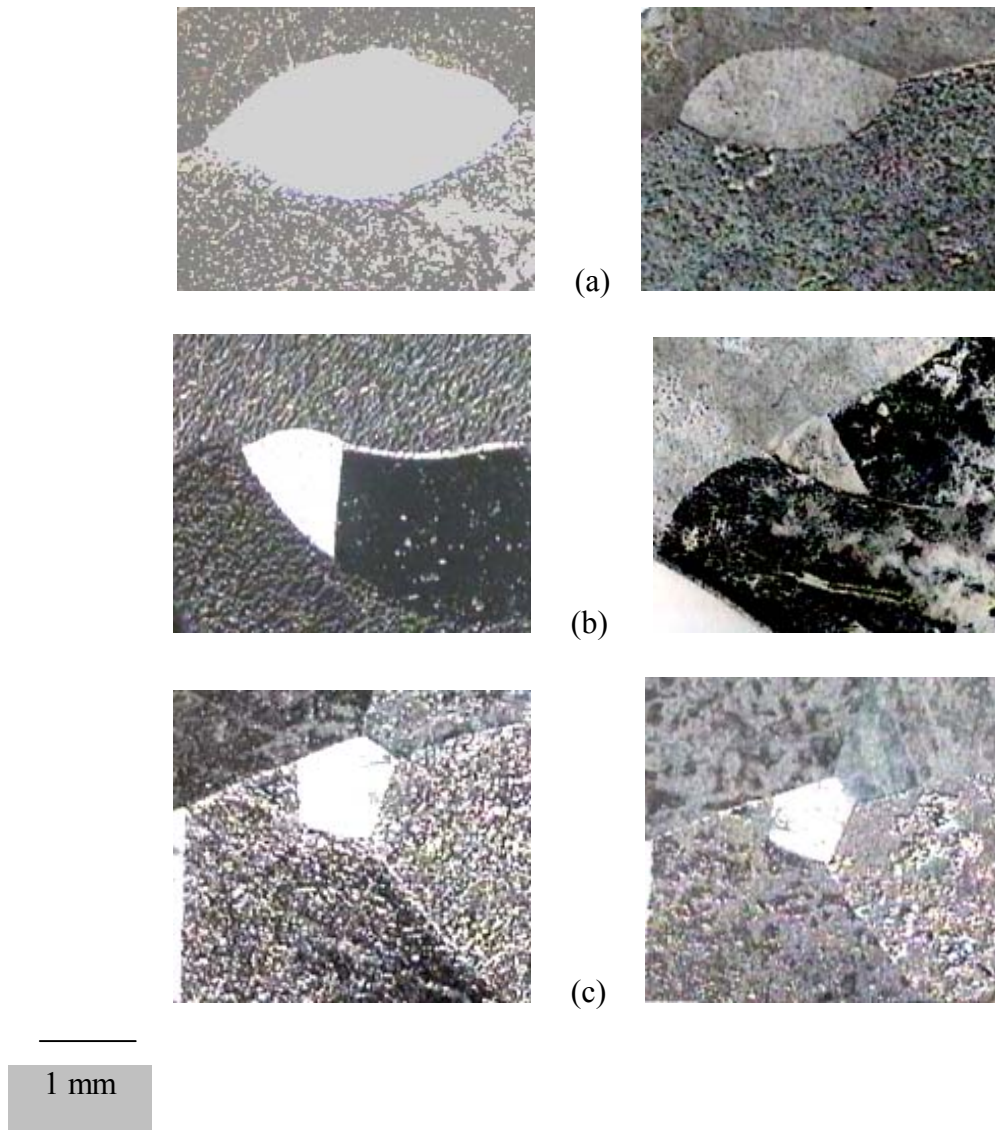


Рис. 82. Начальный и конечный размер зерна. Отжиг при $T=550^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа для: (а) – зерно с двумя гранями, (б) – с тремя гранями, (с) – с пятью гранями.

Экспериментальная зависимость \bar{n} от S/\bar{S} очевидно, линейна (рис. 81) и ее наклон позволяет определить значение α . Зная значение α и значение скорости роста зерен $d\bar{S}/dt$ появляется возможность рассчитать среднюю подвижность границ зерен A^2 определяющих скорость роста зерен (результаты приведены в таблице 5). Сравнивая подвижность границ A в двумерных кристаллах и подвижность индивидуальных границ зерен в бикристаллах Al [13] (рис. 83) при температуре отжига 500°C, можно сделать вывод, что *нормальный рост* зерен в данных образцах Al определяют малоугловые и специальные границы, а так же тройные стыки (которые имеют меньшую подвижность при температуре эксперимента). Представленные результаты помогают понять проблему возникновения зародышей зерен: присутствуют ли они уже в деформированной матрице («ориентированное зарождение» [104]) или в процессе рекристаллизации происходит выбор из случайных зародышей по их кинетическим свойствам. Экспериментальные данные работы показывают, что после сильной деформации прокаткой и предварительного отжига монокристаллов с различной ориентацией, образцы имеют различную зернограницную структуру (и, следовательно, различную структуру при последующем *нормальном росте* зерен).

в) Влияние размерного эффекта на рост зерен в поликристаллах

Накопленный экспериментальный материал по миграции индивидуальных границ зерен и тройных стыков позволяет сделать некоторые предположения относительно степени участия этих структурных составляющих поликристаллов в процессе роста зерен.

² Термин «средняя зернограницная подвижность» используется для описания процессов роста зерен в поликристаллах согласно [10]. Однако мы, используя принятую терминологию, подразумеваем, что рост зерен осуществляется не только движением границ зерен, но и тройных стыков в зависимости от температуры отжига.

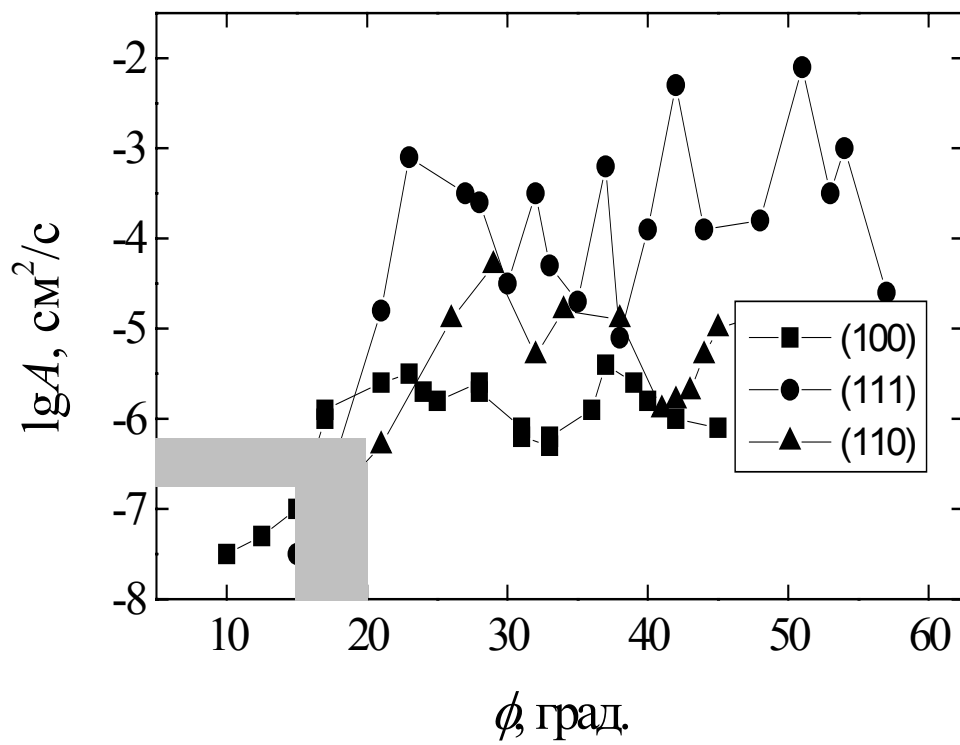
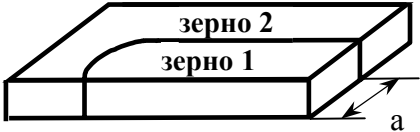
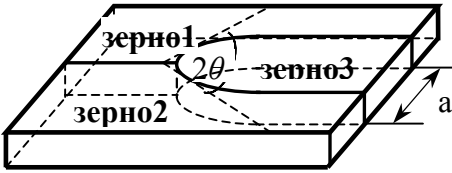
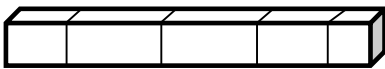
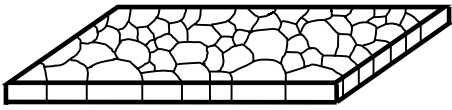
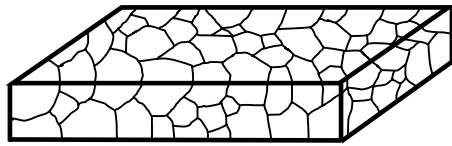


Рис. 83. Ориентационная зависимость подвижности границ наклона в Al ($T=500^\circ\text{C}$) [13].

Помимо описанных выше экспериментов, для более полного представления о росте зерен в поликристаллах, хотелось бы привести данные исследований, полученных на пленках Al (99.999%) [105]. Пленки отжигались в интервале температур 200 – 400°C. А затем данные для средней зернограницной подвижности \bar{A} и средней скорости роста зерен $d\bar{S}/dt$ были проэкстраполированы для температуры 500°C. (Средний размер зерен в пленках составлял 200 – 400 Å, толщина пленки составляла 800 Å).

Данные для всех типов изученных структур приведены в таблице 6. Обсудим их подробнее. Как известно [20, 106] для роста зерен в поликристалле до определенной температуры «ответственными» за рост зерен будут являться тройные стыки, а после – границы зерен. Для двух из трех изученных кристаллографических систем тройных стыков (<100> и <110>) в Al температура такого перехода находится около 500°C. Для тройных стыков других кристаллографических систем она может незначительно отличаться. В ходе экспериментов по изучению подвижности тройных стыков было обнаружено, что существуют стыки, остающиеся неподвижными вплоть до температуры плавления. Исходя из вышесказанного можно предположить, что все данные по росту зерен в поликристаллах получены при температурах ниже температуры перехода от *стыковой* кинетики к *границной* для большинства тройных стыков, и рост зерен в поликристаллах будет определяться подвижностью тройных стыков как для двумерных фольг и пластин, так и для трехмерных пленок. (Если же материал является сильнотекстурированным, то температура перехода для поликристалла будет смещаться в сторону температуры

Таблица 6. Кинетические параметры роста зерен в поликристаллах с различным размером зерна (алюминиевые прутки, пленки, фольги и пластины) и индивидуальных границ зерен и тройных стыков при $T=500^{\circ}\text{C}$.

Тип структуры	Средняя зернограниц. подвижность \bar{A} , м ² /с		Средняя скорость роста зерен $d\bar{S}/dt$, м ² /с	Размер зерен, м	Схематический вид образцов
Границы зерен	$10^{-9} - 10^{-7}$ [93]			10^{-3}	
Тройные стыки	Стыковая кинетика	$10^{-10} - 10^{-7}$ [19, 106, 107]		10^{-3}	
	Граничная кинетика	$10^{-9} - 10^{-8}$ [19, 106, 107]			
«Бамбуковая» структура			10^{-10} [19]	10^{-3}	
«Паркетная» структура	пластины	$3,0 \cdot 10^{-11}$ [19, 108]	$7,5 \cdot 10^{-11}$ [19, 108]	10^{-3}	
	фольги	$5,4 \cdot 10^{-13}$ [109]	$9,2 \cdot 10^{-13}$ [109]	10^{-4}	
Пленки	$7,18 \cdot 10^{-18}$ [105]		$1,5 \cdot 10^{-17}$ [105]	10^{-8}	

перехода для кристаллографической оси преимущественной ориентировки).

Однако приведенные рассуждения не коснулись влияния размерного фактора на подвижность тройных стыков и, следовательно, на рост зерен. На рис. 84 построен график зависимости средней зернограничной подвижности от размера зерна, который показывает, что с уменьшением среднего размера зерна уменьшается средняя подвижность границ зерен в поликристалле.

Для зерен большого размера [(a_3) , схема приведена на рис. 85], характерного для эксперимента по росту зерен, подвижность зернограничного поликристаллического ансамбля сравнима с подвижностью тройного стыка при низких температурах. Кинетика в температурном режиме, типичном для термообработки в промышленности контролируется движущимися более медленно границами зерен. Для очень маленького размера зерна ((a_1)), характерного, например, для нанокристаллических материалов, ситуация противоположная. Температура перехода сравнительно высока, и кинетика в том же температурном интервале контролируется подвижностью тройных стыков. Более того, абсолютное значение подвижности тройных стыков и, следовательно, скорость их миграции при данной температуре заметно ниже для материалов с более мелким размером зерен, чем для крупнокристаллических. Это является косвенным доказательством того, что термическая стабильность микрокристаллических материалов связана с недостаточной подвижностью тройных стыков [95].

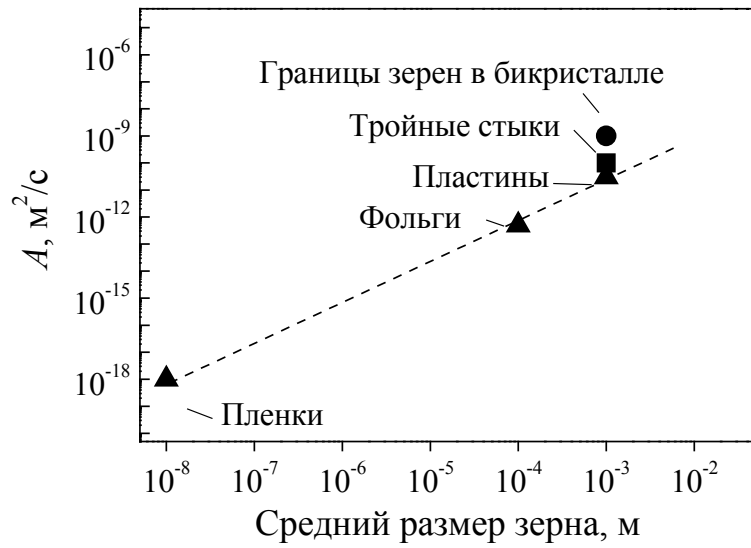


Рис. 84. Средняя зернограничная подвижность A для поликристаллов Al с различным размером зерна.

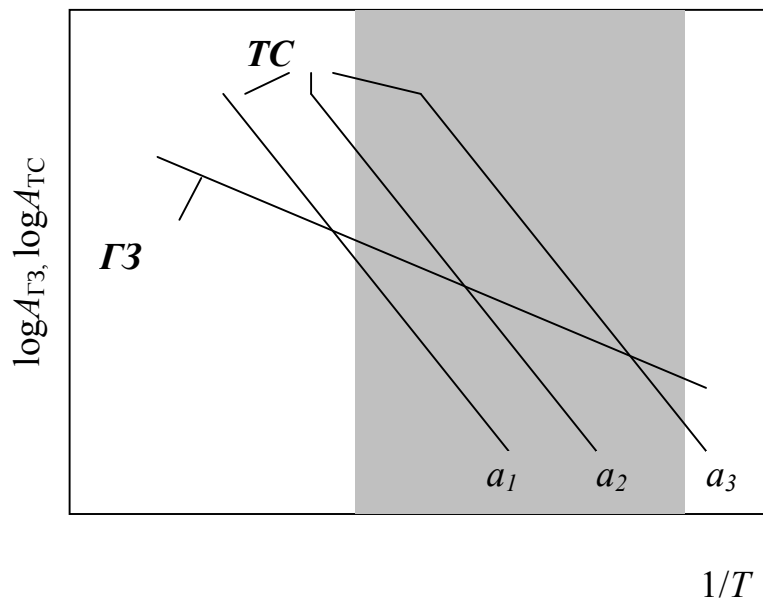


Рис. 85. Схема температурной зависимости приведенной зернограничной подвижности $A_{ГЗ}$ и подвижности тройного стыка $A_{ТС}$ для различных размеров зерен: $a_1 < a_2 < a_3$. Темным цветом выделена область, характерная для проведения экспериментов [95].

4.2. Влияние высокого гидростатического давления на рост зерен в поликристаллах алюминия

К настоящему времени появилось достаточно много работ по влиянию высокого гидростатического давления на рост зерен в поликристаллах [46, 47]. Учет такого влияния весьма важен для интерпретации процессов, включающих динамическую рекристаллизацию, где рост зерен и рекристаллизация происходят под напряжением. То же самое применимо, в принципе, к росту зерен в течение процессов, связанных с высокотемпературной деформацией таких, как горячая прокатка, ковка или сверхпластическая деформация.

Было изучено влияние давления на рост зерен в поликристаллических фольгах с «паркетной» структурой. После прокатки был проведен предварительный отжиг при температуре $T=560^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут для получения начальной структуры.

Во всех известных нам работах, касающихся роста зерен, исследовались трехмерные объекты. В этом случае применялись рентгеновские методы получения статистической информации о распределении границ зерен по ориентациям [47]. Данные, полученные таким способом, дают усредненную информацию по всему образцу. Исследования, проведенные на двумерных поликристаллах позволяют получать кристаллографические параметры каждого зерна в образце. Методика получения картин каналирования в сканирующем электронном микроскопе [85] показала наличие в двумерных фольгах текстуры $\{001\}\langle 100\rangle$. Было показано, что двумерные поликристаллы состоят из двух типов областей. В области первого типа зерна ориентированы так, что ось $\langle 100\rangle$ нормальна поверхности фольги. Границы зерен главным образом малоугловые, но присутствуют и специальные. Эта область была названа *колонией* $\langle 100\rangle$.

а) Влияние давления на рост зерен в двумерных алюминиевых фольгах

Основной целью исследований было изучение закономерностей роста зерен в двумерных фольгах под влиянием давления. При отжиге фольг без воздействия давления было показано, что при температуре $T=500^{\circ}\text{C}$ в образцах наблюдалась стадия *нормального роста* зерен [110]. Можно показать, что несмотря на приложенное давление, стадия *нормального роста* зерен сохраняется. Подтверждением этому служат данные, приведенные на рис. 86 – 88:

- 1) линейная зависимость прироста средней площади зерен от времени при $T=500^{\circ}\text{C}$ при атмосферном и высоком гидростатическом давлении 1,2 ГПа;
- 2) распределение зерен по топологическим классам для различных времен отжига при давлении 1,2 ГПа и атмосферном давлении;
- 3) линейная зависимость среднего топологического класса \bar{n} от относительной площади S/\bar{S} .

На рис. 89 показана барическая зависимость роста зерен в фольгах при температуре 500°C . Наклон прямой [уравнение (85)] дает нам значение активационного объема V^* . При отжиге двумерных поликристаллических фольг в Al значение V^* составляет $0,14\Omega$, где Ω – атомный объем. Обсудим подробнее полученное значение величины активационного объема.

Процесс роста зерен в поликристалле (даже на стадии *нормального* роста зерен) достаточно сложен. Этот процесс характеризуется не только движением границ зерен и тройных стыков, но и взаимодействием этих дефектов с примесью (адсорбция и десорбция), влиянием на них потока вакансий, существованием такого явления, как поворот малых зерен [110]. Поэтому активационный объем такого процесса, вероятно, будет сильно зависеть от размера зерен поликристалла, чистоты материала,

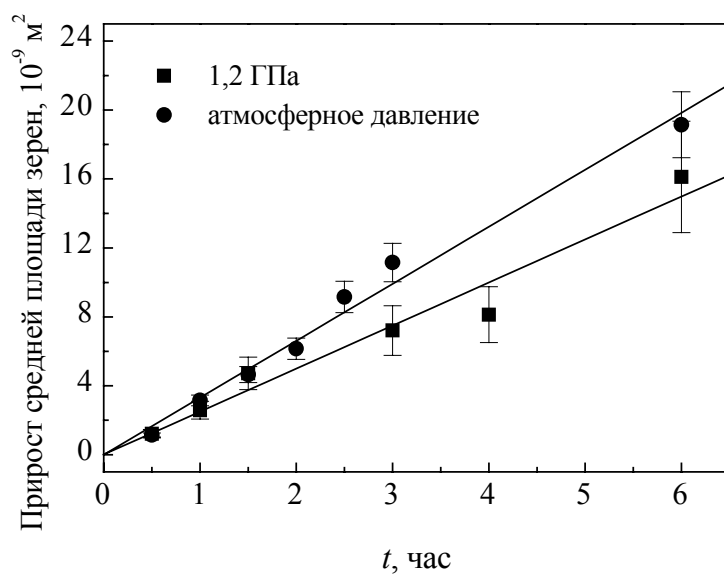


Рис. 86. Зависимость прироста средней площади зерен от времени t при $T=500^\circ\text{C}$: ● – при давлении 1,2 ГПа, ■ – при атмосферном давлении

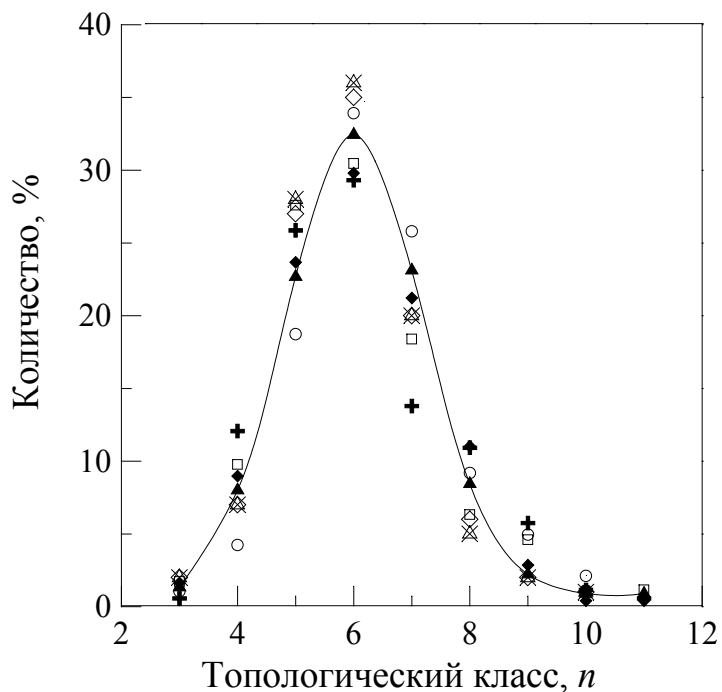


Рис. 87. Распределение по топологическим классам для различных времен отжига при давлении 1,2 ГПа и атмосферном давлении.

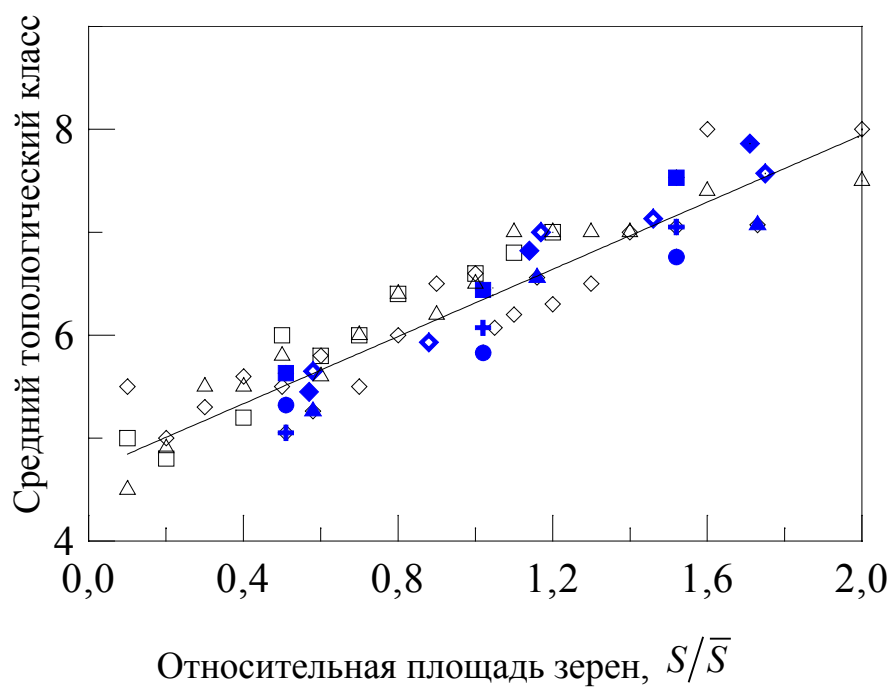


Рис.88. Зависимость среднего топологического класса \bar{n} от относительной площади S/\bar{S} при давлении 1,2 ГПа и атмосферном давлении.

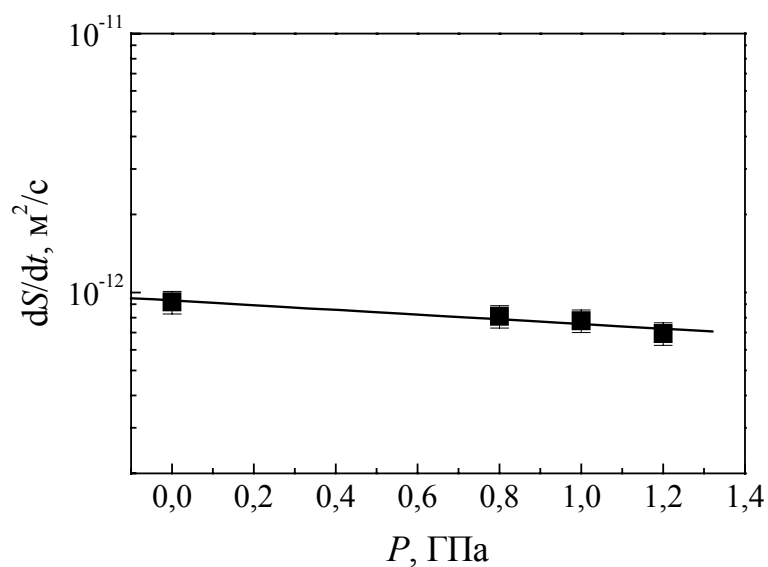


Рис. 89. Барическая зависимость роста зерен в фольгах.

температурного интервала, где происходит рост зерен. Эффект поворота зерен чаще всего имеет место при малых размерах зерен в поликристалле. Влияние тройных стыков будет сильнее всего проявляться при низких температурах и малых размерах зерен. Попытаемся на основе полученных нами и известных в литературе данных описать происходящие в поликристалле процессы.

Для мелкокристаллических образцов одним из основных элементов процесса роста зерен может оказаться вращение (поворот) отдельных зерен. В этом случае можно ожидать низкого значения активационного объема, что коррелирует с полученными нами данными при росте зерен в алюминиевых фольгах.

Другой возможной причиной низкого значения активационного объема может служить температурный интервал, в котором происходил рост зерен. Наличие в образцах текстуры $\{001\}\langle 100\rangle$ означает присутствие, в основном, границ зерен и тройных стыков с нормалью к плоскости поверхности $\langle 100\rangle$ с малыми углами разориентации, поэтому именно границы и тройные стыки $\langle 100\rangle$ будут определять рост зерен в фольгах на разных температурных участках. Следует обратить внимание на то, что при росте зерен может произойти переход от *стыковой* кинетики к *границной*. В этом случае активационный объем миграции тройных стыков должен смениться активационным объемом миграции границ зерен. Как показала оценка, значение безразмерного параметра Λ для роста зерен в фольгах при $T=500^\circ\text{C}$ равно 5, что соответствует *границному* кинетическому режиму для системы $\langle 100\rangle$.

Выбранная нами температура изучения влияния давления на движение тройного стыка в системе $\langle 100\rangle$ была основана на наших исследованиях движения зернограницной системы с одиночным тройным стыком и соответствует температуре *стыкового* механизма движения.

Таблица 7. Экспериментальные данные по влиянию высокого гидростатического давления на рост зерен в поликристаллах, миграцию одиночного тройного стыка в Al.

	Размер зерна	Параметры разориентации			Активационный объем	Температура exper.
		ось	угол			
Фольги	$1,5 \cdot 10^{-4}$				1,4	500
Тройной стык	10^{-3}	<100>	φ_{1-2}	φ_{2-3}	4,5	460
			6°	22°		
Поликристалл [47]	$4,2 \cdot 10^{-6}$				7,0	300
					3,0	430

Величина активационного объема в этом случае составила $0,45\Omega$ (таблица 7). Таким образом, можно предположить, что различия в величинах активационного объема на разных температурных участках может быть объяснено различными кинетическими режимами движения тройных стыков в поликристалле. Подтверждением этому предположению служат данные, полученные в [47] (таблица 7). В работе проводились эксперименты по росту зерен в поликристаллах Al. Было показано, что при температуре 300°C величина активационного объема составляет $0,7\Omega$, а при температуре 430°C соответствует $0,3\Omega$, что говорит о различиях в процессах роста зерен на различных температурных участках.

Следует отметить, что сам по себе активационный объем движения тройных стыков, равно как и активационный объем роста зерен в поликристаллах требует дальнейшего изучения.

б) Влияние давления на долю малоугловых границ при росте зерен в двумерных алюминиевых фольгах

Приложение высокого давления позволяет получить два новых результата: определить активационный объем V^* (о чем было сказано выше) в двумерных алюминиевых фольгах и влияние давления на долю малоугловых границ при росте зерен. Малоугловые границы, по результатам исследования, присутствуют, в основном, в колониях $\langle 100 \rangle$. На ранних стадиях роста зерен колонии $\langle 100 \rangle$ занимают примерно 30% поверхности фольги. Зерна в области второго типа имеют случайную ось, нормальную к поверхности. Они были названы колониями общего типа. Границы между зернами в колонии общего типа были высокоугловые, а их подвижность выше, чем малоугловых. Колонии общего типа занимают примерно около 70% поверхности фольги. Во время роста зерен в колонии $\langle 100 \rangle$ их размер меняется незначительно, поскольку подвижность малоугловых границ низкая. Однако площадь, занимаемая этими колониями, увеличивается благодаря движению высокоугловых границ, окружающих колонию. Это приводит к уменьшению доли случайно ориентированных зерен, тогда как число зерен с ориентацией $\langle 100 \rangle$ и малоугловыми границами возрастает. Это позволяет предположить, что влияние давления на рост зерен становится значительным, когда колонии $\langle 100 \rangle$ занимают большую часть материала. Начиная с этого момента дальнейший рост зерен контролируется подвижностью малоугловых границ. Обсудим подробнее наблюдаемое влияние давления на долю малоугловых границ. Рис. 90 показывает зависимость доли малоугловых границ от времени отжига. Вплоть до четырех часов отжига различия в доли малоугловых границ при воздействии высокого гидростатического давления и без него не наблюдается. Доля малоугловых границ возрастает до 50% от общего числа границ. Однако при дальнейшем отжиге можно наблюдать отличие в распределении границ. Для образцов, отожженных

при обычном давлении, доля малоугловых границ уменьшается до 22%, в то время, как она превышает 50% для образцов, отожженных при давлении 1,2 ГПа.

Таким образом, было обнаружено, что доля малоугловых границ при нормальном росте зерен под высоким гидростатическим давлением значительно выше, по сравнению с ростом зерен при нормальном давлении. Этот эффект можно связать с более сильным уменьшением подвижности малоугловых границ по сравнению с высокоугловыми. Принимая во внимание обсуждение, касающееся активационного объема для миграции границ зерен вероятно, что границы с малой энергией хорошо упорядочены и не могут мигрировать по механизму миграции атомных связей. Следовательно, здесь действует только вакансионный механизм миграции границ. Однако концентрация вакансий в материале уменьшается при увеличении давления и миграция малоугловых границ замедляется сильнее, чем миграция границ общего типа. Таким образом, число малоугловых границ постоянно, как это видно на рис. 90. Изменение доли малоугловых границ благодаря влиянию давления на текстуру маловероятно, принимая во внимание стабильность текстуры исследуемых образцов.

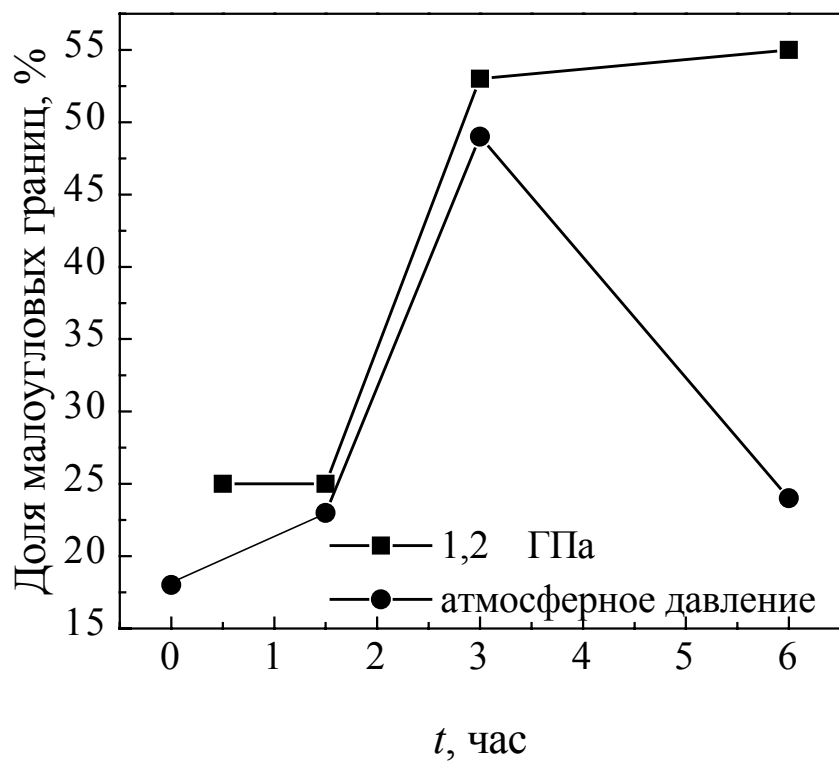


Рис. 90. Влияние давления на долю малоугловых границ при росте зерен в двумерных фольгах.

По материалам главы опубликованы следующие работы:

1. V.G.Sursaeva, S.G.Protasova
Grain structure evolution in 1-D rods and 2-D strips of polycrystalline aluminium, *Mater. Sci. Forum* **294/296** (1998), pp. 513 – 516.
2. V.Sursaeva, S.Protasova, W.Lojkowski, J.Jun
Microstructure evolution during normal grain growth under high pressure in 2-D aluminium foils. *Texture and Microstructure*, Vol.**32** (1999), pp.175–185.
3. V.Sursaeva, S.Protasova, M. Zenotchkine, W.Lojkowski.
Normal grain growth in 2-D strips of polycrystalline aluminium under high pressure. Proceedings of the International Conference Light Alloys and Composites, (1999), pp. 229–235.
4. V.Sursaeva, S.Protasova, W.Lojkowski
The role of triple junctions during normal grain growth under high pressure in 2–D strips of polycrystalline aluminium. Proceedings of the Twelfth International Conference on Textures of Materials. NRC Reseach Press, Ottawa, 1999, pp. 1625–1630.
5. S.G.Protasova, V.G. Sursaeva
Triple Junctions Effect on the Grain Growth in Nanostructured Materials, *Interface Sci*, Vols. **9** (2001), pp.307-311.
6. V.G. Sursaeva, S.G.Protasova
Investigation of Two-dimensional Grain Growth in Al, Recrystallization and Grain Growth. Eds. G. Gottstein and D. Molodov, Springer Verlag, 2001.

Выводы

1. Разработана методика выращивания трикристаллов алюминия, содержащих индивидуальные тройные стыки с заданными кристаллографическими параметрами.
2. Разработана методика исследования подвижности тройного стыка при стационарном движении зернограничной системы с индивидуальным тройным стыком. Изучены температурные зависимости подвижности систем границ зерен с тройными стыками наклона для трех кристаллографических систем.
3. Экспериментальные результаты по изучению подвижности системы границ зерен с тройным стыком в Al показали, что при низких температурах тройной стык оказывает тормозящее влияние на движение системы. Система движется в режиме *стыковой* кинетики. При высоких температурах лимитирующим звеном при движении системы границ зерен с тройным стыком становятся границы зерен. Система движется в режиме *граничной* кинетики. Движение системы становится подобным движению одиночных границ наклона в бикристаллах Al.
4. Показано, что энергия активации миграции тройных стыков при низких температурах существенно превышает энергию активации миграции одиночных границ зерен в бикристаллах алюминия.
5. Показано, что существует температура, при которой происходит переход от *стыковой* кинетики к *граничной*.
6. Обнаружен компенсационный эффект (линейная зависимость между энергией активации системы H и величиной предэкспоненциального множителя $\log A_0$) в уравнении миграции зернограничной системы с тройным стыком. Температура компенсации при движении тройных стыков совпадает с температурой перехода от *стыковой* кинетики к *граничной* для данной кристаллографической системы.

7. Изучено влияние давления на рост зерен в двумерных поликристаллических фольгах Al. В фольгах наблюдалось наличие текстуры $\{001\}\langle 100\rangle$. Показано, что при воздействии давления сохраняется стадия *нормального* роста зерен.
8. Определена величина активационного объема роста зерен в двумерных фольгах при высоком гидростатическом давлении. Значение величины активационного объема составляет $1,4 \text{ см}^3/\text{моль}$.
9. Изучено влияние давления на подвижность тройного стыка в Al в кристаллографической системе $\langle 100\rangle$. Величина активационного объема движения одиночного тройного стыка равна $4,5 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Литература

1. Рекристаллизация металлических материалов. Под ред. Ф. Хесснера. М.: Металлургия, 1980.
2. Горелик. С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978.
3. Пуарье Ж.-П. Высокотемпературная пластичность кристаллических тел. М.: Металлургия, 1982.
4. Feltham P. *Acta Met.* 5 (1957) p. 97.
5. Kurtz S.K., Carpay F.M.M. *J. Appl. Phys.* (1980) p. 51.
6. Haroun N.A. *J. Met. Sci.*, 16 (1981) p. 2257.
7. Papadakis E.P. *J. Appl. Phys.*, 19, 35, p. 1585.
8. Andrade E.N., Aboav D.A. *Proc. Roy. Soc.*, 19, 291A, p. 18.
9. Abruzzese G., Lüke K. *Acta Met.*, 34 (1986) p. 905.
10. V.E.Fradkov, D.G.Udler and R.E.Kris, *Phil Mag.*, 58 (1998) pp. 277 – 283.
11. C.V.Thompson, *Materials Science Forum Vols. 94–96 (1992)*, pp. 245 – 256.
12. Галина А.В., Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С., *ФММ*, 63 (1987) № 6, с. 1220 – 1222.
13. Аристов В.Ю., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С., *Основы материаловедения*, М.: Наука, 1981, с. 84.
14. E.M. Fridman, Ch.V. Kopeckii and L.S. Shvindlerman, *Sov. Phys. Solid State* 16 (1974), p. 1152.
15. Fridman E.M., Kopecky Ch.W., Shvindlerman L.S. Effect of orientation and concentration factors on the migration of individual grain boundary in aluminium *Z. Metallkunde*, bd. 66 (1975) h. 9, s. 533 – 540.
16. Аристов В.Ю., Мирочник В.Л., Швиндлерман Л.С., *Подвижность межзеренной границы наклона <111> в алюминии*, *ФТТ*, т. 18 (1976) в. 1, с. 137 – 142.
17. Антонов А.В., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. и др., *Миграция границ наклона в цинке*, *ДАН СССР*, т. 213 (1973) № 2, с. 318 – 320.
18. Сурсаева В.Г., Андреева А.В., Копецкий Ч.В. и др., *Подвижность границы наклона <1010> в цинке*, *ФММ*, т. 41 (1976) № 5, с. 1013 – 1016.
19. V.G. Sursaeva and S.G. Protasova, Grain structure evolution in 1-D rods and 2-D strips of polycrystalline aluminium, *Material Science Forum*, v. 295 – 296 (1999) pp. 513 – 516.
20. Czubayko U., Sursaeva V.G., Gottstein G.G., Shvindlerman L.S., *Acta Mater.*, 46 (1998) p. 5863.
21. Kronberg M.L., Wilson F.H. Some Aspects of grain boundary structure *Trans. of AIME*, v. 185 (1949) No. 3, pp. 501 – 508.

-
22. Орлов А.Н., Переверзенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980.
 23. Hasson G et al, Structure of grain boundaries. Theoretical determination and experimental observations In: Nature and behaviour of grain boundaries, New-York – London, 1972, pp. 3 – 39.
 24. Rutter J.W., Aust K.T., Migration of $\langle 100 \rangle$ tilt boundaries in high purity lead, Acta Met., v. 13 (1965) No. 3, pp. 181 – 186.
 25. Копецкий Ч.В., Сурсаева В.Г., Швиндлерман Л.С., Подвижность большеугловых границ наклона в цинке, Препринт ИФТТ АН СССР, Черноголовка, 1979, 48 с.
 26. Алешин А.Н., Бокштейн Б.С., Петелин А.Л. и др., Диффузия цинка по одиночным границам кручения в алюминии, Металлофизика, т. 2 (1980) № 4, с. 83 – 88.
 27. Straumal V.V. et al., Indium diffusion along interface twist boundaries Sn – Ge, Scripta Met., v. 15, No. 11, pp. 1197 – 1200.
 28. Рыбин В.В, Перевезенцев В.Н., Общая теория зернограничных сдвигов, ФТТ, т. 17 (1975) № 11, с. 3188 – 3193.
 29. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В, Анализ дефектов кристаллического строения симметричной границы наклона, ФТТ, т. 17 (1975) № 6, с. 1662 – 1670.
 30. Ballman W., Crystal defects and crystalline interfaces, Berlin, Springer Verlag, 1970, 368 p.
 31. C.G. Dunn, P.W. Daniels, N.y. Bolton, On the problem of grain boundary movement, Trans. AIME, v. 185 (1949) pp. 708 – 709.
 32. Копецкий Ч.В.. Мусихин Л.А., Швиндлерман Л.С., Миграция границ наклона в молекулярных поликристаллах, ФТТ, т. 13 (1971) с. 752 – 756.
 33. Gastaldi J., Jourdan C. New possibilities for Recrystallization study by X – ray synchrotron radiation topography, Phys. Stat. Sol. A, v. 49 (1978) pp. 529– 537.
 34. Gastaldi J., Jourdan C., Grange CG. by X – Synchrotron white beam X – ray topography *in situ* study of the different types of grain growth, Material Science Forum, v. 94 – 96 (1992) pp. 17 – 26.
 35. Аристов В.Ю. Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С., Метод непрерывного рентгеновского слежения за движением границ зерен, Авторское свидетельство СССР 642638 G01N23/20, 1979.
 36. Molodov D.A., Straumal V.V., Shvindlerman L.S., The effect of pressure on the migration of $\langle 001 \rangle$ tilt grain boundaries in tin bicrystals, Scripta Met., v. 18 (1984) No. 3, pp. 207 – 211.
 37. Максимова Е.Л., Страумал Б.Б., Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С., Компенсационный эффект при диффузии по одиночным межфазным границам в Sn – Ge, ФММ, т. 56 (1983) с. 979 – 984.
 38. Zener G., Imperfections in nearly perfect crystals, New York: Willey, 1952. p. 431.

-
39. Mott N.F., Slip at grain boundaries and grain growth in metals, Proc. Phys. Soc., v. 60, (1948) pt. 4, No. 1, pp. 1 – 17.
 40. Lüke K., Detert K., Acta Met., 5 (1957) p. 628.
 41. Chan J.W., The impurity – drag effect on grain boundary motion, Acta Met., 10 (1962) pp. 789 – 798.
 42. Aust K.T., Rutter J.W., Grain boundary migration in high purity lead and dilute lead – tin alloys, Trans. AIME, 215 (1959) pp. 119 – 127.
 43. К.Т. Ост, Дж.В. Раттер, Миграция границ зерен в кн. Возврат и рекристаллизация металлов М.: Металлургия, 1966, с. 123 – 157.
 44. Г. Глейтер, Б. Чалмерс, Большеугловые границы зерен, М.: Мир, 1975
 45. J.E. Burke and D. Turnbull, in: Progress in Metal Physics (edited by B. Chalmers), v. 3, Pergamon Press, New York (1952).
 46. H. Han, H. Gleiter, Scripta Met., v. 13, No. 1, (1979), pp. 3 – 6.
 47. W. Loikowski, Y. Minamino, S. Hozumi and J. Wyrzykowski., Proc. Joint XV AIRAPT & XXXIII EHPRG Intern. Conf. on High Pressure Science and Technology, Warsaw, Poland, Sept. 11-15, (1995).
 48. Molodov D.A., Straumal B.B., Shvindlerman L.S., Sov. Phys. Sol. State, v. 24 (1986) No. 4, pp. 629 – 633.
 49. W. Bollmann, Phil. Mag. A, 49 (1984) p. 73.
 50. W. Bollmann, Phil. Mag. A, 57 (1988) p. 637.
 51. W. Bollmann, Mat. Sci. Eng. A, 113 (1989) p. 129.
 52. V. Randle, The measurement of grain boundary geometry, Bristol and Philadelphia, 1993.
 53. G. Palumbo, S.J. Thorpe and K.T. Aust, Scripta Met. Mat., 24 (1990) p. 1347.
 54. G. Palumbo, P.J. King, P.C. Lichtenberger, K.T. Aust and U. Erb, Scripta Met. Mat., 25 (1991) p. 1775.
 55. J. Don and S. Majumdar, Acta Met., 34 (1986) p. 961.
 56. E.G. Doni and G.L. Bleris, Phys Stat. Sol. A, 110 (1983) p. 383.
 57. V. Randle, Mat. Sci. Tech., 6 (1990) p. 1231.
 58. V. Randle, Met. Trans. A, 21 (1990) p. 2215.
 59. Palumbo G. and Aust K.T., Scripta Met. Mater., 24, (1990) p. 1771.
 60. Brandon D.G., Acta Met., 14 (, 1966) p. 1479.
 61. Randle V. and Ralph B., J. Mater. Sci., 23 (1988) p. 934.
 62. Palumbo G. and Aust K.T., Scripta Met., 22 (1988) p. 847.
 63. W. Bollmann and H. Guo, Scripta Met., 24 (1990) p. 709.
 64. Palumbo G. and Aust K.T., Advanced Structural Materials (ed. D. Wilkinson) Pergamon, Oxford (1989) p. 227.
 65. Palumbo G. and Aust K.T., Mat. Sci. Eng. A, 13 (1989) p. 139.
 66. L.M. Clarebrough and G.L. Forwood, Phil. Mag. A, 55 (1987) p. 217.
 67. P. Fortier, W.A. Miller, K.T. Aust, Triple Junction and Grain Boundary Character Distribution in Metallic Materials, Acta Mater., v. 45, (1997) No. 8, pp. 3459 – 3467.

-
68. В.Н. Перевезенцев, А.В. Шалимова, М.Ю. Щербань, Роль стыков зерен в деформировании и отжиге поликристаллов, *Металлофизика*, т. 10 (1988) № 4, с. 26 – 36.
69. Копецкий Ч.В., Фионова Л.К., *Поверхность: физика, химия, механика*, 12 (1982) с. 111 – 120.
70. Перевезенцев В.Н., Щербань М.Ю., Деформационно – стимулированное расщепление обычных границ зерен, *Письма в ЖЭТФ*, 13 (1987) №2, с. 75 – 78.
71. Рабухин В.Б., Влияние поверхностей раздела на пластическую деформацию и внутренне трение металлических нитей, *Поверхность: физика, химия, механика*, №10 (1983) с. 5 – 21.
72. Рабухин В.Б., Роль стыков границ в зернограничной неупругости, *ФММ*, 55 (1983) в. 1, с. 178 – 183.
- 73А. Peteline, S. Peteline and Oreshina. Triple Junction Diffusion: Experiments and Models. *Defect and Diffusion Forum Vols. 194-199(2001)*, pp. 1265 – 1270.
74. M. Upmanyu, D.S. Srolovitz, L.S. Shvindlerman, G.G. Gottstein, Triple junction mobility: a molecular dynamic study, *Interface Sci.*, 7 (1999) pp. 307 – 319.
75. Mullins W.W., *J. Appl. Phys.*, 27 (1956) p. 900.
76. V.E. Fradkov, D.G. Udler, Normal grain growth in 2-D polycrystals, preprint, Chernogolovka, 1979.
77. Кравченко А.С., Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С., Экспериментальное исследование нормального роста зерен в терминах площадь – топологический класс, Препринт ИФТТ АН СССР, Черногловка, 1985, 11 с.
78. Gottstein G.G., Shvindlerman L.S., *Scripta Mater.*, 38 (1998) p. 1541.
79. Сурсаева В.Г., Глебовский В.Г., Семенов В.Н., Копецкий Ч.В., Авторское свидетельство № 1089179 от 3 января 1984 г.
80. Д.А. Молодов, Взаимодействие движущихся индивидуальных границ с растворенной примесью, Препринт ИФТТ АН СССР, Черногловка, 1984.
81. Прокофьев С.И., Страумал Б.Б., Зорин И. Н. Экспериментальное ориентирование и прецизионный раскрой кристаллов с помощью метода оптического ориентирования. *Заводская лаборатория*, т. 50, (1984) № 5, с. 45 – 46.
82. М. Беккерт, Х. Клемм, *Справочник по металлографическому травлению*, М.: Металлургия, 1979.
83. Орлов А.Д., Исследование движения системы границ зерен в трикристаллах алюминия, *Дипломная работа*, Москва, МиСИС, 2000.
84. Сурсаева В.Г., Таций Т.В., Швиндлерман Л.С., *Изв. РАН*, т. 60, № 2, с. 181 – 191.

-
85. U. Cubayko, D. Molodov, B.-C. Petersen, G. Gottstein and L.S. Shvindlerman, An X-ray device for continuous tracking of moving interfaces in crystalline solids, *Meas. Sci. Technol.*, 6 (1995) pp. 947 – 952.
 86. Schmidt P. F., 1977, Doktorarbeit, Universität Münster.
 87. Аристов В.Ю., Копецкий Ч.В., Молодов Д.А., Швиндлерман Л.С., ФТТ, 22 (1980) с. 1900 – 1903.
 88. Аристов В.Ю., Фрадков В.Е., Швиндлерман Л.С., ФММ, 45 (1979) с. 83 – 94.
 89. Sanchez Jr. J.E. and Arzt R., *Scripta Met.*, 26 (1992) p. 1325.
 90. Hasson G. and Goux C., *Scripta Met.*, 5 (1971) p. 889.
 91. Stoyan D., Kendall W.S. and Mecke J., in *Stochastic Geometry and its Applications* Berlin: Akademie Verlag (1987) p. 276.
 92. Sursaeva V.G. and Shvindlerman L.S., *Proc. 16th Risø Int. Symp. On Materials Science*, Roskilde, Denmark, pp. 559 – 564.
 93. G. Gottstein, D.A. Molodov, U. Czubayko and L.S. Shvindlerman, *J. Phys. IV, Colloque C3*, 5 (1995) p. 89.
 94. D. Mattissen, D.A. Molodov, G. Gottstein, L.S. Shvindlerman In: *Recrystallization and Grain Growth*, G. Gottstein and D. Molodov (eds.), Springer Verlag (2001) pp. 421 – 426.
 95. Gottstein, G. and Shvindlerman, L.S. *Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics Kinetics, Applications*, CRC Press, 1999.
 96. Атомная структура межзеренных границ. Под ред. А.Н. Орлова. М: Мир 1978.
 97. Аристов В Ю., Движение большеугловых границ наклона в алюминии. Диссертация Черноголовка 1978.
 98. B. Schonfelder, P. Kebabinski, D. Wolf and S.R. Phillpot *Materials Science Forum Vols. 294 – 296* (1999) pp. 9 – 16.
 99. Л.С. Швиндлерман, Б.Б. Страумал, Области существования специальных границ. Препринт, Черноголовка, 1986.
 100. Свойства элементов Под ред. Г.В. Самсонова. М: Металлургия 1976.
 101. P. Klugkist, A.N. Aleshin, W. Lojkowski, L.S. Shvindlerman, W. Gust and E. Mittemeijer, Pressure and Orientation Dependence of Zn Diffusion along <100> Tilt Grain Boundaries in Al Bicrystals. *Defect and Diffusion Forum Vols. 194-199* (2001) pp. 1153 – 1160.
 102. Gordon P. El-Bassyouni T.A *Trans. AIME v.233* (1965) p. 399.
 103. V.E. Fradkov, M.E. Glikhsman, M. Palmer and K. Rajan, *Acta metall. mater.*, 42 (1994) pp. 2719 – 2727.
 104. P.A. Beck: *Adv. Phys.*, 3 (1954) p. 245.
 105. S. Protasova, V. Sursaeva, Dimensional Effect at the Normal Grain Growth in Nanostructured Aluminium. *Recrystallization and Grain Growth*. Eds. G. Gottstein and D. Molodov, Springer Verlag (2001) p. 557.

-
106. G. Protasova, G. Gottstein, D.A. Molodov, V.G. Sursaeva, L.S. Shvindlerman, Triple Junction Motion in Aluminum Tricrystals, *Acta Mater.*, 49 (2001) pp. 2519 – 2525.
 107. S.G. Protasova, V.G. Sursaeva, The Kinetic Parameters of Triple junction motion in Aluminium, *Defect and Diffusion Forum Vols. 194-199* (2001) pp. 1259 – 1264.
 108. V.G. Sursaeva, S.G. Protasova, Investigation of Two-dimensional Grain Growth in Al, Recrystallization and Grain Growth. Eds. G. Gottstein and D. Molodov, Springer Verlag (2001) p. 441.
 109. V. Sursaeva, U. Czubyko and A. Tufin, Texture and Microstructure, 32 (1999) pp. 187 – 195.
 110. E. Rabkin, L. Klinger, T. Izyumova, A. Berner, V.N. Semenov, Grain boundary grooving with the simultaneous grain boundary sliding in Ni-rich NiAl, *Acta Mater.*, 49 (2001) pp. 1429 – 1438.