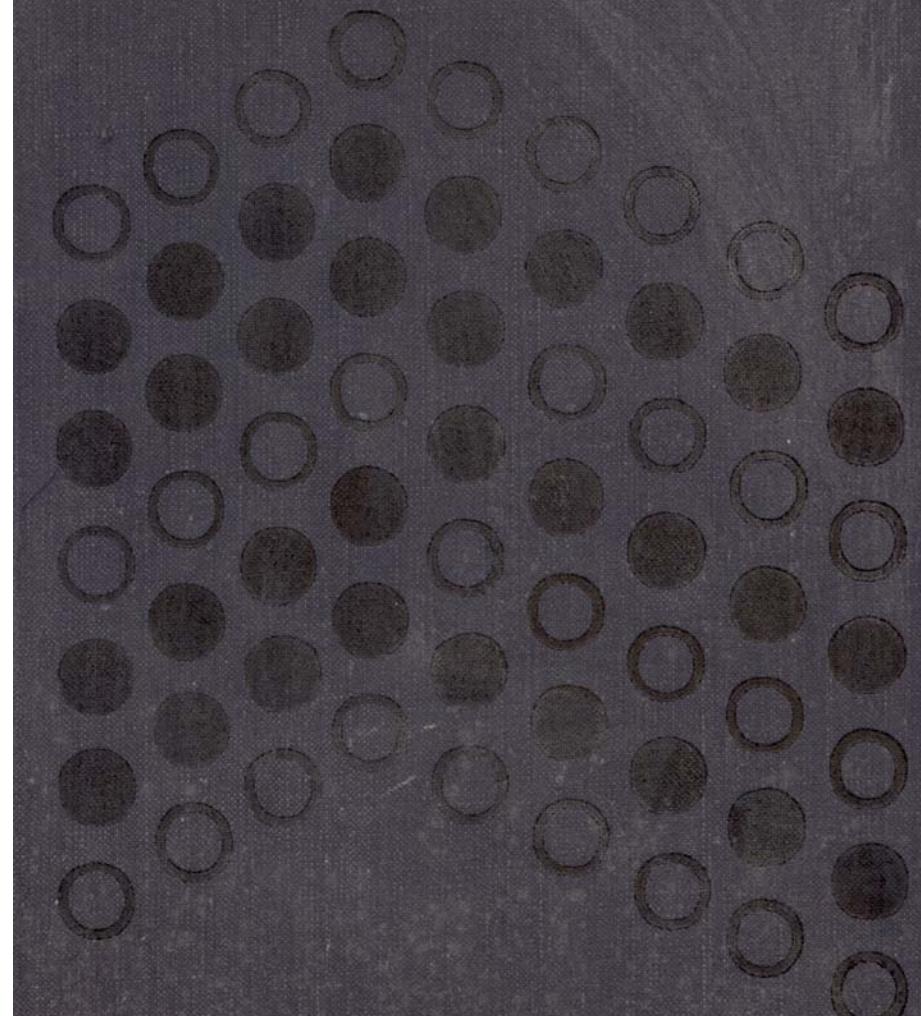


Г. ГЛЕЙТЕР | БОЛЬШЕУГОЛОВЫЕ
Б. ЧАЛМЕРС | ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН



HIGH-ANGLE GRAIN BOUNDARIES

H. GLEITER

Division of Engineering and Applied
Physics, Harvard University, Cambridge,
Mass., USA, Institut fur Werkstoffe,
Universität Bochum, BRD

and

B. CHALMERS

Division of Engineering and Applied
Physics, Harvard University, Cambridge,
Mass., USA

Progress in Materials Science, v. 16

Pergamon Press
Oxford, New York, Toronto, Sydney,
Braunschweig
1972

Учебный фонд

Г. ГЛЕЙТЕР, Б. ЧАЛМЕРС

6201
Г-531

БОЛЬШЕУГЛОВЫЕ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

Перевод с английского
канд. физ.-мат. наук С. Н. ГОРИНА
и канд. физ.-мат. наук В. М. ПОЛОВОВА

Моск. ин-т стали и сплавов
БИБЛИОТЕКА
Москва, Ленинский пр., 6

МОСКВА
Издательство «Мир»
1975

Границы зерен оказывают существенное, а в определенных случаях решающее влияние на свойства твердых тел. Наряду с точечными дефектами и дислокациями границы зерен участвуют в формировании реальной структуры материалов, являясь важнейшим представителем класса двумерных дефектов твердого тела.

Монография охватывает широкий круг вопросов, относящихся к проблеме большеугловых границ зерен. В ней освещены вопросы, связанные со структурой и энергией границы зерна, процессы миграции границ и скольжения по границам, проблемы зернограничной диффузии и сегрегации.

Книга представляет интерес для широкого круга читателей: работников научно-исследовательских и учебных институтов, заводских лабораторий, занимающихся вопросами металловедения и физики металлов, аспирантов и студентов старших курсов соответствующих специальностей.

Редакция литературы по новой технике

ВСТУПИТЕЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Утверждение о существенном (нередко доминирующем) вкладе, который границы зерен вносят в свойства поликристаллических систем, ныне ни для кого не является откровением. В настоящее время едва ли можно назвать область исследований поликристаллов, где бы не учитывалась их роль. Несмотря на повышенный интерес к границам зерен, монографическая литература по проблеме исключительно бедна. Последней (хронологически) достаточно полной монографией была книга Д. Маклина «Границы зерен в металлах», перевод которой вышел в издательстве «Металлургия» в 1958 г. Выпущенные этим же издательством переводы сборника «Возврат и рекристаллизация металлов» (1966 г.) и небольшой книги М. А. Грабского «Структура границ зерен в металлах» (1972 г.) посвящены отдельным вопросам проблемы.

Книга Г. Глейтера и Б. Чалмерса «Большеугловые границы зерен», перевод которой предлагается читателю, вышла в серии «Успехи материаловедения» и представляет собой обзор теоретических и экспериментальных исследований в области физики большеугловых границ зерен.

Проблема границ зерен в настоящее время как бы разделилась на две: малоугловых и большеугловых границ. Первая нашла себя в теории дислокаций — все имеющиеся экспериментальные результаты успешно описываются дислокационной теорией малоугловых границ, и ныне нет оснований сомневаться в адекватности теории и опыта. Принципиально иное положение сложилось в физике большеугловых границ, где отсутствует достаточно убедительная теория, а число достоверных экспериментальных фактов невелико. Возможно, это в какой-то мере объясняет возрастающий интерес к большеугловым границам, проявляющийся, в частности, в резком увеличении числа публикаций.

Что же изменилось в физике большеугловых границ зерен за период с момента выхода книги Д. Маклина и до появления настоящего обзора, т. е. за 15 лет?

Здесь нам хочется отметить три основных момента. Во-первых, качественно новый этап в развитии проблемы определил переход к исследованиям на бикристаллических образцах. Отныне вместо

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

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

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

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

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

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

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

Структура и энергия границ зерен

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

¹ См. литературу в конце статьи.

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

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

Особый интерес представляют пока еще весьма редкие работы по исследованию тонкой структуры большеугловой границы методом ядерного гамма-резонанса (эффект Мёссбауэра) [17, 18]. В работе [17] из анализа мёссбауэрских спектров поглощения атомов Fe⁵⁷, введенных диффузионным путем по границам поликристаллического никеля, был сделан вывод о наличии в большеугловых границах двух существенно различных типов мест причем обращает на себя внимание возможность существования областей почти чистого железа. Авторы интерпретируют этот факт как довод в пользу островковой модели строения большеугловых границ. Последнее нуждается в некотором уточнении, так как к выводу о существенной неоднородности структуры границ приводит большинство моделей.

Весьма любопытные результаты получены при исследовании ЯГР-спектров ядер Co⁵⁷, расположенных почти исключительно в межзеренных границах берилля [18]. Анализ данных опыта показал, что кобальт находится на границах в виде концентрированных скоплений весьма малых размеров. Было доказано, что с понижением температуры эксперимента число «островков», обладающих локальным магнитным моментом, растет.

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

Сегрегация и диффузия по границам зерен

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

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

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

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

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

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

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

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

Плавление границ зерен

Глава 5 знакомит читателя с явлениями плавления границ зерен. Экспериментальные результаты, как и теоретические оценки, здесь весьма противоречивы. До настоящего времени нет единой точки зрения по вопросу о термодинамической возможности плавления границы бикристаллов при температуре более низкой, чем температура плавления зерен. Длительное время энтузиазм экспериментаторов поддерживался аналогией между границей зерна, рассматриваемой как фаза, и частицей малых размеров. При этом упускалось из виду, что наличие границы, если она находится в равновесии с объемом, может лишь понизить температуру плавления всей системы граница — зерно¹. Это и было убедительно продемонстрировано Шьюмоном [30]. Однако позднее Ли [32] подверг критике аргументы Шьюмона и сделал противоположный вывод.

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

Миграция границ зерен

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

¹ В начале главы авторы подчеркивают, что предметом обсуждения служит явление плавления самой границы, а не снижение точки плавления образца с границей.

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

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

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

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

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

2. Непрерывность фиксации положения границы без принудительной остановки ее.

3. Оптимальный температурный интервал эксперимента.

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

Вероятно, максимальная информация в данной области может быть получена при изучении набора одиночных границ с закономерным изменением какого-либо параметра. Такими параметрами являются угол разориентации (для границ определенного типа), вид и концентрация растворимых примесей.

Перечисленные выше соображения фактически передают принцип построения гл. 6.

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

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

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

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

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

Использование разработанных методов позволило впервые определить подвижности одиночной большеугловой границы

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Проскальзывание по границам зерен и внутреннее трение

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

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

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

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

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

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

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

Ч. В. Копецкий
Л. С. Швендлерман

ЛИТЕРАТУРА

1. Fortes M. A., *Phys. Status Sol.*, **54** (8), 311 (1972).
2. Santoro A., Mighell A. D., *Acta Cryst.*, **A29**, 169 (1973).
3. Ishida Y., McLean M., *Phil. Mag.*, **27**, 1126 (1973).
4. Hirth J. P., Balluffi R. W., *Acta Met.*, **21**, 929 (1973).
5. Даринский Б. М., Федоров Ю. А., *ФТТ*, **13**, 1213 (1971).
6. Pamphrey P. H., *Scripta Met.*, **6**, 107 (1972); **7**, 893 (1973).
7. Потапов Л. П., Головин Б. Ф., Ширяев П. П., *ФММ*, **32**, 1114 (1971).
8. Balluffi R. W., Komen Y., Schober T., *Surf. Sci.*, **31**, 68 (1972).
9. Михайловский И. М., *ФТТ*, **14**, 2860 (1972).
10. Smith D. A., *Phil. Mag.*, **27**, 1169 (1973).
11. Hasson C., Biscondi M., Lagarde P., Levy J., Goux C., "Nature and Behav. Grain Boundaries", New York — London, 1972, pp. 3—40.
12. Постников В. С., Иевлев В. М., Соловьев К. С., Золотухин И. В., *ФММ*, **34**, 124 (1974).
13. McLean M., *J. Mater. Sci.*, **8**, 57 (1973).
14. Dimov G., Aust K. T., *Acta Met.*, **22**, № 1, 27 (1974).
15. Weins M. J., *Surf. Sci.*, **31**, 138 (1972).
16. Bruggeman G. A., Bishop G. H., *J. Appl. Phys.*, **44**, 4469 (1973).
17. Бокштейн Б. С., Войтковский Ю. Б., Жуховицкий А. А., Пауткина Г. Н., *ФТТ*, **10**, 3699—3701 (1968).
18. Martin G., *Phys. Stat. Sol.*, (a), **18**, № 2, 683—687 (1973).
19. Seah M. P., Hondros E. D., *Proc. Roy. Soc.*, **335**, № 1601, 191—212 (1973).
20. Seah M. P., Hondros E. D., *Scripta Met.*, **7**, 735 (1973).
21. Fridman E. M., Kopeckii Tsch. V., Shvindlerman L. S., Aristov V. Ju., *Z. T. Metallkde.*, **64**, 458 (1973).
22. Авраамов Ю. С., Гвоздев А. Г., Куцак В. М., *ФММ*, **36**, 1108 (1973).
23. Prussin S., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1876 (1961).
24. Криштал М. А., Стрелков В. И., Гончаренко И. А., Сб. «Диффузия в металлах и сплавах», Тульский политехнический институт, 1968, стр. 75.
25. Криштал М. А., *Физ.-хим. мех. матер.*, **5**, № 6, 643 (1969).
26. Бокштейн Б. С., Боробьев Е. М., Клингер Л. М., Фридман Е. М., Швендлерман Л. С., *ЖФХ*, **XLVII**, вып. 1, 145—149 (1973).
27. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Кишкин С. Т., Мороз Л. М., *Докл. АН СССР*, **179**, 36 (1968).
28. Tiner N. A., Gilpin C. B., *Corrosion*, **22**, 271 (1968).
29. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Кишкин С. Т., Мороз Л. М., Нефедов В. Г., в сб. «Процессы диффузии, дефекты структуры и свойства металлов», М., «Металлургия», 1972, стр. 50—60.
30. Shewmon P. G., *Acta Met.*, **5**, 335 (1957).
31. Бокштейн Б. С., Клингер Л. М., Швендлерман Л. С., *ЖФХ*, **XLVIII**, вып. 6, 1527 (1974).
32. Li J. C. M., *J. Appl. Phys.*, **32**, 525 (1961).
33. Новиков В. Ю., Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка, 1967, ВИНИТИ, М., 1969, стр. 84.
34. Yamamoto Z., Taguchi S., Sakakura A., Nozawa T., *JEEE Trans. Magn.*, **8**, № 3, 677 (1972).
35. Sun R. C., Bauer C. L., *Acta Met.*, **18**, 635 (1970).
36. Антонов А. В., Копецкий Ч. В., Швендлерман Л. С., *ФММ*, **32**, вып. 5, 1080 (1971).
37. Antonov A. V., Kopeckii Ch. V., Shvindlerman L. S., Mukovskii Ja. M., *Phys. Stat. Sol.*, (a), **9**, 45 (1972); **10**, 121 (1972).
38. Антонов А. В., Копецкий Ч. В., Швендлерман Л. С., Сурсаева В. Г., *Докл. АН СССР*, **213**, 318 (1973).
39. Аристов В. Ю., Фридман Е. М., Швендлерман Л. С., *ФММ*, **35**, вып. 4, 859 (1973).
40. Антонов А. В., Боглаев Ю. П., Копецкий Ч. В., Швендлерман Л. С., *Докл. АН СССР*, **203**, № 2, 320 (1972).
41. Sun R. C., Bauer C. L., *Acta Met.*, **18**, 639 (1970).
42. Grey E. A., Higgins G. T., *Scripta Met.*, **6**, 253 (1972).
43. Viswanathan R., Bauer C. L., *Acta Met.*, **21**, 1099 (1973).
44. Швендлерман Л. С., Фридман Е. М., *ФТТ*, **15**, 3700 (1973).
45. Фридман Е. М., Копецкий Ч. В., Швендлерман Л. С., *ФТТ*, **16**, 1771 (1974).
46. Фридман Е. М., Кинетика движения больших угловых границ различного типа в бикристаллах алюминия, Авторефер. канд. дис., Черноголовка, 1974.
47. Архаров В. И., Крысов В. И., Шунко А. А., *ФММ*, **37**, № 1, 192 (1974).

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

ГЛАВА I

СТРУКТУРА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ¹

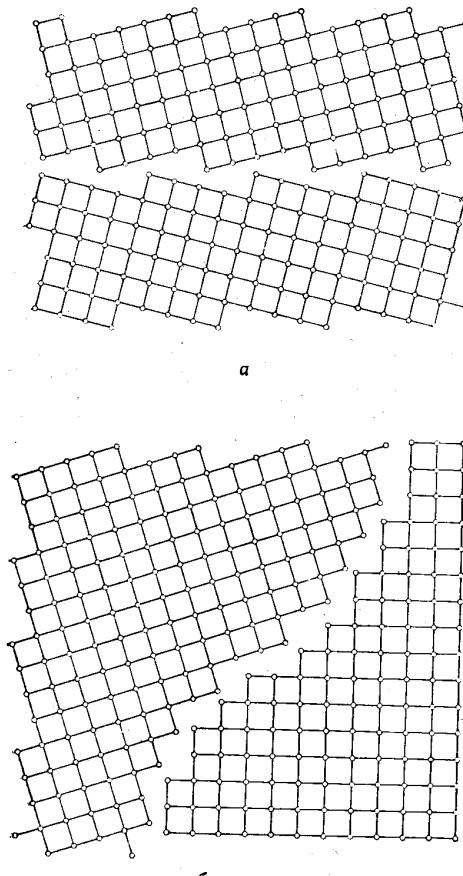
Цель настоящей главы состоит в детальном рассмотрении тех данных, которые позволяют сформулировать модель структуры большеугловых межзеренных границ в металлах. Обсуждение основывается главным образом на экспериментальных результатах, полученных при исследовании металлов с гранецентрированной кубической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

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

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

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

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



Фиг. 1.1. Двумерные схемы, иллюстрирующие строение межзеренных границ в случае, когда между кристаллами имеется наилучшее сопряжение, возможное без искажения решеток кристаллов.
а — особый случай: симметрическая граница; б — общий случай: искривленная асимметричная граница.

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

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

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

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

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

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

Имеются, однако, две причины, заставляющие отбросить гипотезу о том, что граница представляет собой область материала, находящегося в «стеклообразном» или «жидкоподобном» состоянии. Первая из них связана с термодинамическими соображениями. Если бы граница была «жидкоподобной» или «стеклообразной», она должна была бы иметь такую же свободную энергию, как кристалл при температуре плавления. Энтропия такой границы (при условии ее независимости от температуры) была бы равна L/T_M в расчете на атом, и избыточная свободная энергия границы была бы пропорциональна ΔT — разности между действительной температурой границы и температурой плавления материала T_M [1]. Свободная энергия в этом случае была бы равна $L(\Delta T/T_M)$, где L — теплота плавления. В случае золота, например, энергия границы была бы равна L на 1 атом; поскольку (гл. 2) поверхностная свободная энергия границы в золоте равна 600 эрг/см² при 800°C и

равна 0 при 1063°C, внутренняя энергия будет около 2800 эрг/см² (свободная энергия при 0 K). В соответствии с этой гипотезой, полагив, что избыточная свободная энергия равна $L = 16,1$ кал/г (это значение скрытой теплоты плавления для золота), мы получим, что толщина жидкоподобного слоя должна быть около 27 атомов.

Имеется несколько причин, не позволяющих принять этот вывод. Во-первых, экспериментальные данные определенно свидетельствуют о том, что свободная энергия не может изменяться с температурой так резко, как этого требует рассматриваемая нами гипотеза (гл. 2). Во-вторых, полученное значение «толщины» границы намного больше, чем дают прямые наблюдения с помощью автоионной микроскопии [2]. В-третьих, атомы, находящиеся «в контакте» с кристаллами или даже только близко расположенные к этим кристаллам, по-видимому, не могут быть настолько свободны, чтобы образовывать структуру, на которую совершенство не влияет структура кристаллов, с которыми они соприкасаются; если бы это было возможно, тогда по обе стороны от границы существовали бы еще границы раздела типа «кристалл — жидкость». Существованию таких слоев можно было бы приписать почти всю свободную энергию границы, равную в случае золота ~ 540 эрг/см² [3].

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

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

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

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

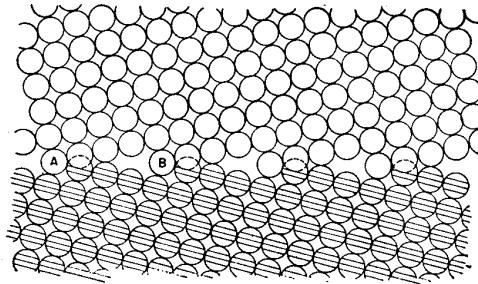
Поскольку ориентационное соотношение между двумя решетками определяется тремя угловыми параметрами, каждый из которых может изменяться непрерывно, имеется бесконечное число возможных сверхрешеток совпадения; размер элементарной «сверхъячейки» изменяется от очень маленького (ненамного больше размера элементарной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

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

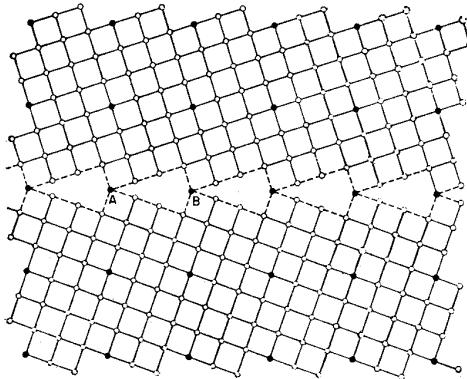
Сегмент конечного размера содержит конечное число атомов, позиции которых под действием соседнего кристалла изменяются по сравнению с совершенным кристаллом; в принципе можно рассчитать конфигурацию, которая отвечает минимуму энергии или минимуму свободной энергии, и таким образом определить наиболее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

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

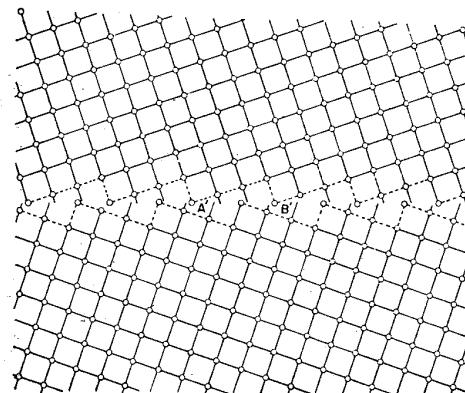
Сначала мы рассмотрим оптимальную структуру границы (соответствующую минимуму ее энергии) для случая, когда взаимная ориентация кристаллов такова, что ячейка сверхрешетки совпадения мала, а граница располагается относительно кристаллов так, что занимает одну из наиболее плотно упакованных плоскостей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



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

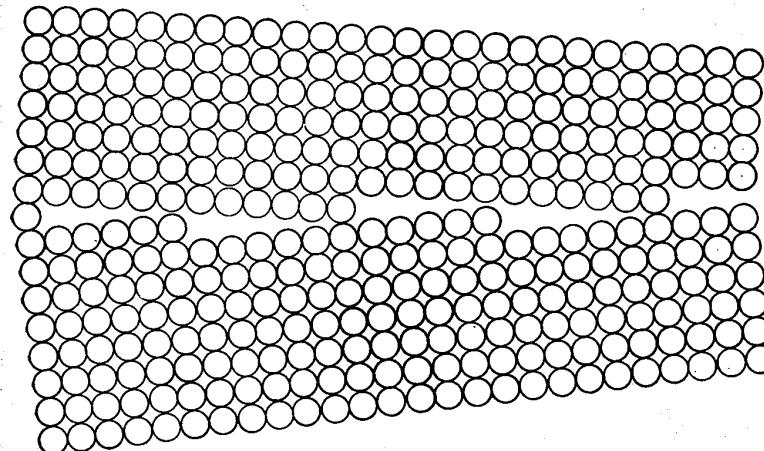


Фиг. 1.3а. Схема 37-градусной границы наклона с осью наклона $\langle 100 \rangle$ между двумя г.ц.к.-кристаллами. Узлы решетки совпадения выделены черными кружками.



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

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



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

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

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

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

малоугловые границы действительно состоят из ряда индивидуальных (физически различных) дислокаций. Когда длина ступенек составляет 6 атомов или меньше¹, размер элементарной ячейки решетки совпадения мал, а углы разориентации кристаллов, которым соответствуют ступеньки с целым числом атомов (6, 5, 4 и т. д.), различаются достаточно сильно; это приводит к тому, что можно экспериментально отличить такие границы с целым числом атомов между *A* и *B* (фиг. 1.2, 1.3а и 1.3б) от границ, соответствующих углам разориентации, далеким от «особых».

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

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

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

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

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

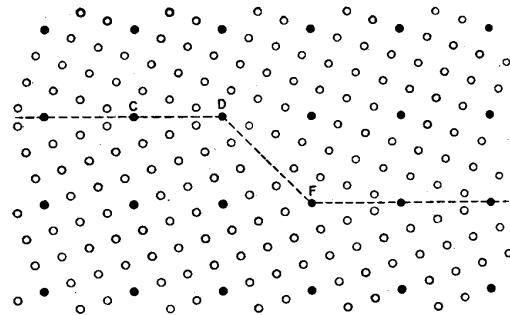
Ось наклона <100>		Ось наклона <110>		Ось наклона <111>	
Угол разориентации кристаллов θ , град	Величина сегмента, отн. ед. ¹	Угол разориентации кристаллов θ , град	Величина сегмента, отн. ед. ¹	Угол разориентации кристаллов θ , град	Величина сегмента, отн. ед. ¹
19	3,3	*17	1,7	*22	1,9
20	5	21	3,3	27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

¹ Единицей размера сегмента служит в данном случае a^2 , где *a* — период решетки кристаллов.

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

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

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



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

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

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

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

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

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

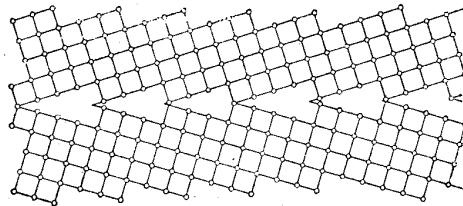
а) *Ваканции*. Некоторые атомы в структуре границы могут отсутствовать. Это может быть или связано с условиями термодинамического равновесия (тогда повышение энергии компенсируется отрицательным вкладом энтропии), или обусловлено стоком избытка вакансий, имеющегося в кристаллах, в область границы, где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

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

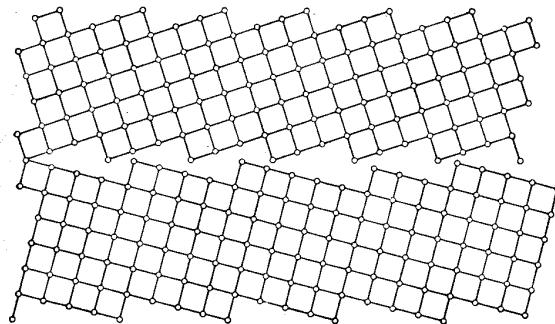
в) *Несопряженности* (disjunctions). Этот термин вводится для описания несовершенств, которые имеют некоторые (но не все) характеристики, свойственные дислокациям. Несопряженность — это конфигурация, в которой длина ступеней по разные стороны от границы не одинакова. Такие конфигурации могут быть двух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

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

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



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



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

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

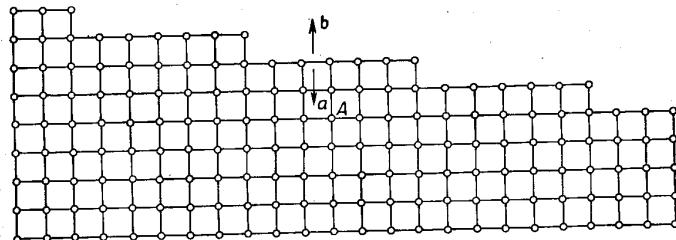
конденсации вакансий) являются, следовательно, более общими, чем способ, рассмотренный выше. Те предсказания, которые могут быть сделаны на основе этих моделей, должны быть применимы и к рассматриваемой модели, однако они не дают возможности провести различие между разными моделями в случае «упорядоченных»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

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

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

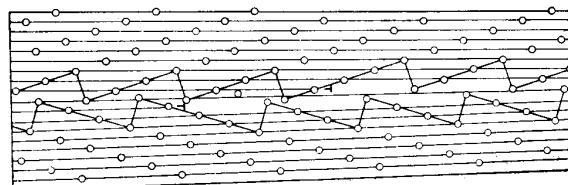
В качестве аргумента в пользу представления большеугловой границы наклона в виде стенки дислокаций был выдвинут тот факт, что такая граница служит местом обрыва плоскостей решетки. Этот аргумент, конечно, справедлив в какой-то мере, но не безусловно: атомные плоскости обрываются и на свободной поверхности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

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



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

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



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

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

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

ГЛАВА 2

ЭНЕРГИЯ МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ

2.1. Введение

Энергия межзеренной границы ϵ определяется как свободная энергия, приходящаяся на единицу площади граничной поверхности. Поскольку межзеренная граница представляет собой поверхность раздела между двумя монокристаллами различной ориентации, большая часть атомов на границе смещена из позиций, которые они обычно занимают в совершенной кристаллической решетке. Следовательно, их свободная энергия выше, чем у атомов в кристалле. Следовательно, их свободная энергия выше, чем у атомов в кристалле. Следовательно, их свободная энергия выше, чем у атомов в кристалле. Следовательно, их свободная энергия выше, чем у атомов в кристалле. Следовательно, их свободная энергия выше, чем у атомов в кристалле. Следовательно, их свободная энергия выше, чем у атомов в кристалле.

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

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

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

2.2. Равновесие между поверхностями раздела

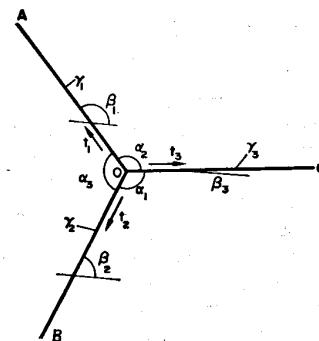
Чалмерс [5, 6] и Смит [7] первыми указали на возможность сравнения удельных свободных энергий различных межзеренных границ в одном и том же образце путем измерения равновесных углов между тремя границами, которые пересекаются вдоль одной линии. Было показано, что при условии независимости энергии границы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

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

где $s = t_1 \times t_2$. Здесь, как показано на фиг. 2.1, t_i — векторы, лежащие в плоскости соответствующих границ перпендикулярно вектору s , который лежит вдоль линии пересечения трех границ и перпендикулярен плоскости чертежа. Углы β_i характеризуют ориентацию границ; $\partial \gamma_i / \partial \beta_i$ — члены, связанные с наличием врашающего момента, обусловленного зависимостью энергии границы от ее ориентации (вращающий момент можно рассматривать как пару сил, действующих в направлении, перпендикулярном границе, и стремящихся повернуть границу в положение, которое отвечает минимуму свободной энергии).

Когда эти члены, обусловленные врачающим моментом, пре-небрежимо малы, равновесные значения углов связаны с поверхностными напряжениями границ следующим хорошо известным [3, 7, 9] выражением:

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



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

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

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

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

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

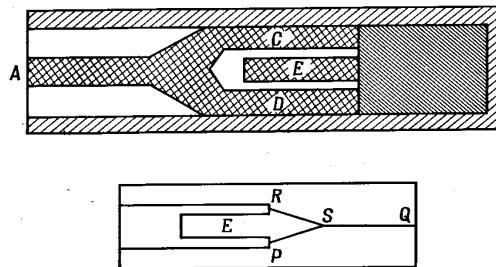
2.3. Экспериментальные методы определения энергии границ

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

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

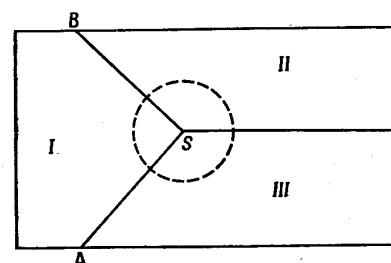
заливается жидкий металл и проводится направленная (слева направо) кристаллизация расплава. В результате получается трикристалл с границами RS , SQ и SP .

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



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

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



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

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

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

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

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

Фуллман [25] и Гесс [26] использовали для измерения энергии границ поликристаллические образцы. Они измеряли углы между следами границ¹ в тройных стыках на поверхности крупнозернистых образцов, выбирая для этого стыки зерен подходящей ориентации. Направление линии стыка относительно поверхности образца определялось или по относительному положению точек стыка на противоположных поверхностях тонкого образца, или по величине относительного смещения точки стыка после снятия тонкого слоя с наблюдаемой поверхности.

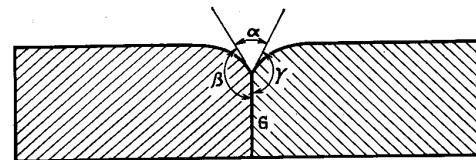
Фридель и др. [27] использовали следующую методику. Они исследовали прокатанный алюминий высокой чистоты. Применились тонкие листы (толщиной 0,8 мм), в которых можно было найти стыки трех границ, перпендикулярных поверхности. Материал отжигался при 640°C и исследовалось поведение зерен через 1, 8 и 15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

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

¹ Так называемые двугранные углы.

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

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



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

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

Если производить сечение образца нежелательно, можно применять оптические методы [28]. В этих методах обычно используется гониометрическая головка на микроскопе, реконструированном таким образом, чтобы он давал узкий пучок света¹. Более точные результаты можно получить с помощью интерференционной микроскопии; в большинстве случаев для этого используется интерференционная система Линника [30]. Обсуждение метода многолучевой интерферометрии и его ограничений при измерениях двугранных углов у дна термических канавок можно найти в работе Амелинкса [31].

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

¹ Имеются также так называемые гониомикроскопы [150*], специально предназначенные для исследования огранки микроскопических деталей рельефа (ямок и бугорков травления, ступеней, канавок и т. п.).— Прим. перев.

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

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

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ ВЕЛИЧИН ЭНЕРГИИ МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ

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

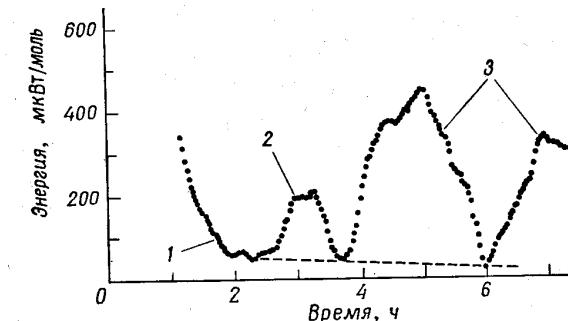
рассчитать и энергию любой межзеренной границы на основе измерений угла α у дна канавки термического травления.

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

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

В двухфазных системах в случае малых частиц абсолютную величину свободной энергии межзеренных границ можно определить, используя уравнение Гиббса—Томпсона, которое связывает растворимость частиц второй фазы с их радиусом и поверхностной энергией. Томпсон [58] измерил этим способом свободную энергию границы раздела между α -Fe и частицами Fe_3C . Он использовал два образца, в одном из которых частицы Fe_3C были очень маленькими, а во втором — очень крупными. Согласно уравнению Гиббса—Томпсона, равновесная концентрация углерода в матрице должна быть различна в этих двух случаях. Концентрация углерода рассчитывалась из измерений удельного электросопротивления, а радиус частиц Fe_3C определялся под микроскопом. Результаты обоих измерений дали значение энергии поверхности раздела между α -Fe и Fe_3C , равное 1350 эрг/см².

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



Фиг. 2.5. Скорость выделения тепла в процессе отжига поликристаллических образцов цинка при температуре 282,8°C [54].

1 — окисление; 2 — рост зерен; 3 — выделение.

ятно, что энергия поверхности раздела малого радиуса кривизны отличается от энергии плоской поверхности раздела [26]. Фишер и др. [59], используя этот метод, получили для энергии поверхности раздела между мартенситом и аустенитом значение 24 эрг/см².

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

ся угла отождествляется с соответствующим свойством распределения, получается единственное значение угла θ .

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

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

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

2.4. Экспериментальные результаты

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

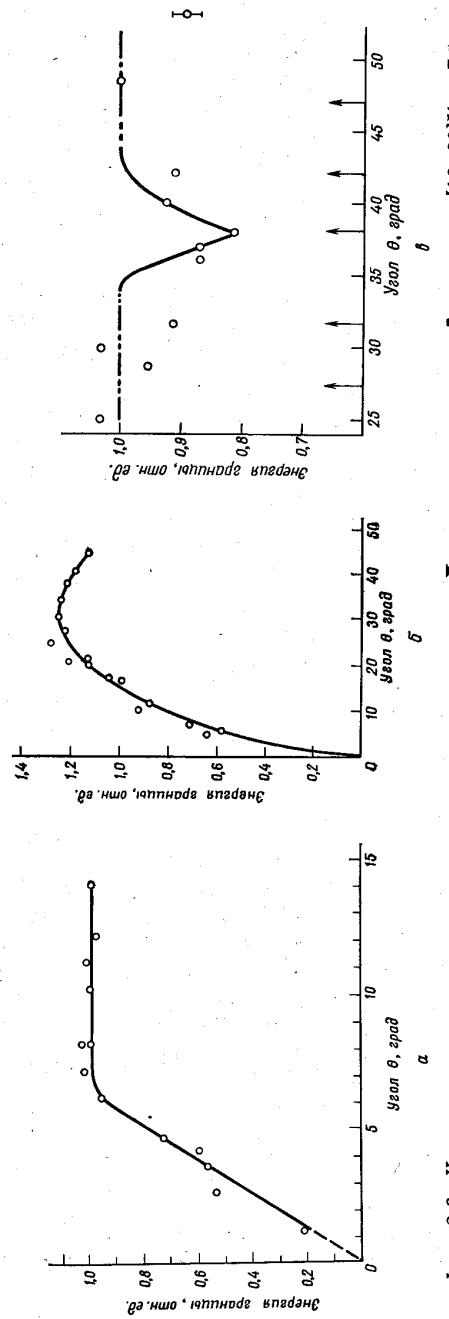
рения энергии границ в зависимости от этих факторов дают важное средство исследования структуры межзеренных границ, так как энергия межзеренной границы — это одно из немногих свойств, которое может быть измерено относительно легко. Многие другие свойства (например, плотность), измерение которых часто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

2.4.1. Влияние ориентационного соотношения

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

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

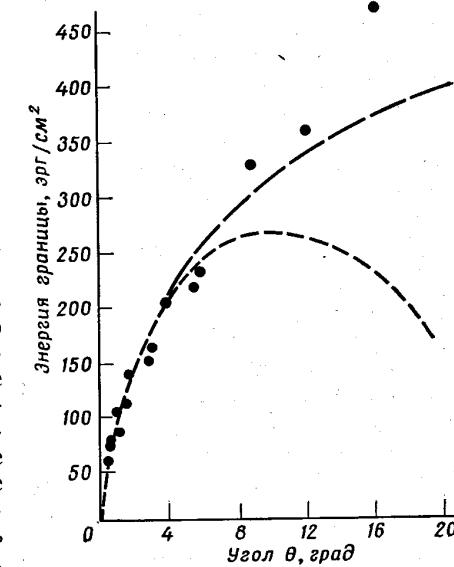
Первоначальное возрастание энергии межзеренных границ при малых углах разориентации можно объяснить, исходя из уравне-



Фиг. 2.6. Кривые, характеризующие зависимость энергии границ от угла разориентации [111] в очищенном зонной плавкой свинце в функции угла наклона θ [69] (a) и углов наклона, соответствующие границам с малой величиной периода повторяемости (т. е. «косыми» границам), указанные стрелками (b).

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

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



Фиг. 2.7. Энергия межзеренной границы наклона [100] в меди в функции угла наклона θ [68].
 ● экспериментальные точки; — — расчетная кривая Ван-дер-Мерве [77]; — — расчетная кривая Рида—Шокли [51].

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

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

СУЩЕСТВОВАНИЕ ОСТРЫХ МИНИМУМОВ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ

Кристаллографическое положение плоской межзеренной границы в самом общем случае определяется пятью геометрическими параметрами: тремя углами θ_i , характеризующими ориентационное соотношение между двумя зернами, и двумя углами φ_i , определяющими ориентацию самой границы¹. Поскольку энергия границы является функцией всех пяти углов, существование острых минимумов на кривых ориентационной зависимости границ должно обсуждаться, в общем случае исходя из учета всех пяти параметров. Для удобства сначала мы рассмотрим экспериментальные данные, свидетельствующие о существовании острых минимумов на кривых зависимости энергии границ от разориентации зерен, и затем (в следующем подразделе) — от ориентации границы.

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

¹ Этих пяти геометрических параметров достаточно, чтобы охарактеризовать положение границы макроскопически. Для описания микроскопического строения границы требуются еще по крайней мере три параметра ввиду возможности жесткой релаксации структуры границы; этот вопрос обсуждался в гл. 1.

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

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

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

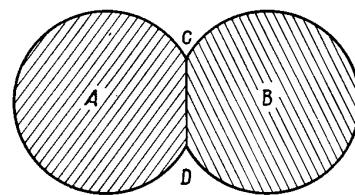
Результаты Маккарти и Чалмерса [22], полученные на трикристаллах AgCl, указывают на пониженную энергию границ [100] с углами наклона, близкими к 40°. Недавние исследования [13] равновесного положения межзеренных границ в трикристаллах свинца, очищенного зонной плавкой, показали, что энергия границы с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

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

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

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

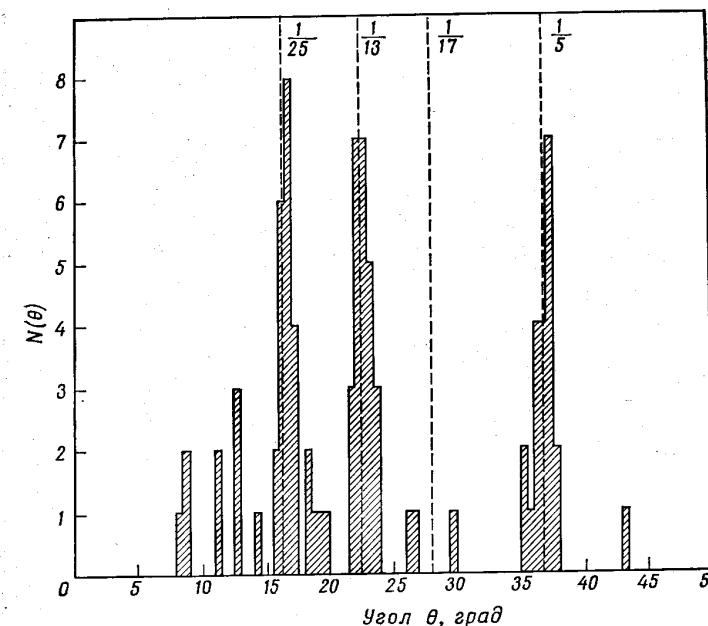
Очень низкие энергии наблюдались в случае границ между зернами (в г.ц.к.-структуре), ориентационное соотношение между которыми отвечает двойниканию первого порядка [10, 28, 46, 47, 85, 87–93]. Следовательно, для когерентных двойниковых границ можно ожидать наличия еще более глубоких острых минимумов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



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

ориентационные соотношения в одном образце. Первоначальные ориентации решеток этих двух сфер произвольны. Однако поверхностная свободная энергия системы будет уменьшаться, если сферы в процессе отжига будут поворачиваться относительно друг друга таким образом, что будет образовываться межзеренная граница, энергия которой ниже энергии исходной границы. При такой геометрии образцов в процессе отжига могут изменяться все пять степеней свободы границы. Поворот одной сферы будет изменять ориентацию обоих зерен относительно друг друга, а «качение» одной сферы или поворот обеих сфер будет изменять ориентацию границы. Если множество пар таких сфер со случайной взаимной ориентацией нагревать, то частицы будут поворачиваться друг относительно друга таким образом, что будут образовываться границы с минимальной свободной энергией. Этот метод может быть использован для картографирования всех минимумов, существующих на γ -поверхности при данной температуре и данном составе образцов. Вильсон и Шьюмон на основании проведенных ими экспериментов пришли к выводу, что на кривых ориентационной зависимости энергии границ острые минимумы имеются, но число их сравнительно невелико.

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



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

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

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

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

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

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

Как указывалось в предыдущем подразделе, существование

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

График зависимости энергии границы от ее ориентации иллюстрирует изменение энергии единичной площадки плоской границы между двумя кристаллами фиксированной ориентации при изменении ориентации границы относительно этих кристаллов. Ориентацию границы можно однозначно описать с помощью двух углов φ_1 и φ_2 . Если мы построим график зависимости энергии от φ_1 и φ_2 , это будет двумерная поверхность $\gamma = \gamma(\varphi_1, \varphi_2)$. При некоторых специфических значениях φ_1 и φ_2 на этой поверхности могут иметься острые минимумы. Обычно глубина этих минимумов характеризуется максимальной величиной (нормализованного) наклона энергетической кривой в точке минимума $\delta_t = (1/\gamma)(\partial\gamma/\partial\varphi_i)$. Эта величина равна максимальной величине вращающего момента, стремящегося повернуть границу таким образом, чтобы она заняла положение, которому отвечает наименьшая энергия. Гесс [26] изучал миграцию границ в цилиндрических образцах и нашел, что величина членов, зависящих от вращающего момента (δ_t), в выражении для энергии границы обычно изменяется в пределах от 0,14 до 0,19. Миллер и Вильямс [102] сообщали о наблюдении искривленных границ в тонких листах алюминия. Исходя из наблюдаемой величины их кривизны, они рассчитали вращающий момент δ_t . Их результаты указывают, что в случае межзеренных границ в δ_t его величина изменяется от 0 до 0,3; среднее значение равно $\sim 0,1$. Джоштейн [103] критически пересмотрел данные Мурра [47] и пришел к выводу, что вращающий момент в случае межзеренных границ должен быть относительно большим в сравнении с γ_t/γ_{gb} , где γ_t — энергия когерентной двойниковской границы, а γ_{gb} — энергия произвольно ориентированной полностью некогерентной межзеренной границы. Если считать, что энергия произвольно ориентированных межзеренных границ имеет сравнительно постоянную величину, то наблюдаемое распределение измеренных значений γ_t/γ_{gb} [47] может быть использовано для расчета величины вращающего момента межзеренной границы. Бастерфилд и Миллер [104] показали, что наблюдаемый Мурром [47] широкий разброс величин отношения γ_t/γ_{gb} можно объяснить, приняв для вращающего момента значение $\sim 0,1$.

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

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

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

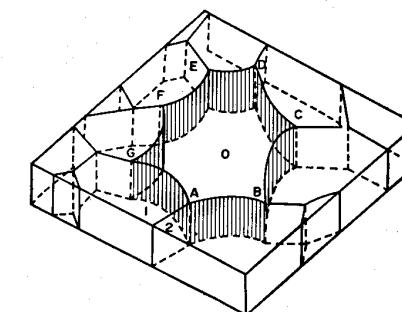
В нескольких случаях при исследовании поведения границ в цинке [99, 113] было обнаружено смещение тройных точек. Хотя точный механизм этого явления неизвестен, вполне возможно, что оно обусловлено существованием больших вращающих моментов на границах. Данные [13] по миграции 70,5-градусной границы наклона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

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

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

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

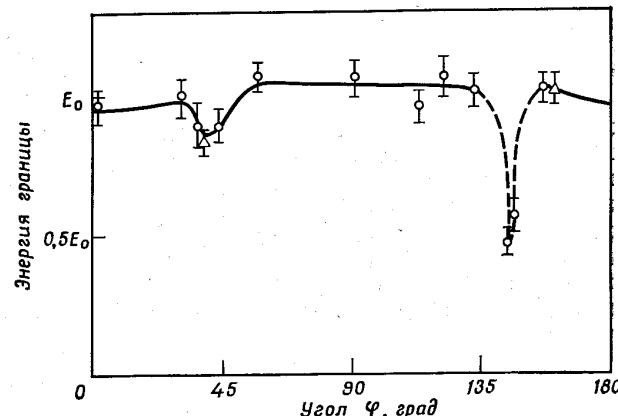
Недавно прямые измерения энергии межзеренных границ в зависимости от их ориентации были проведены на алюминиевых образцах [49]. В этих опытах создавались условия, при которых в матрице с высокой плотностью малоугловых границ зарождалось изолированное зерно (фиг. 2.10). Малоугловые границы матрицы образовывали с большими границами этого зерна тройные стыки. Углы разориентации зерен, разделенных существовавшими малоугловыми и вновь образовавшимися большеугловыми границами, измерялись электронно-дифракционным методом по кикучи-линиям. Энергию малоугловых границ можно было рассчитать на основе дислокационной теории по уравнению Рида—Шокли. Ориентационное соотношение между матрицей и этим изолированным зерном приблизительно постоянно. Измеряя двугранные углы во всех стыках малоугловых границ с большеугловыми, можно было получить энергию большеугловых границ, имеющих различную ориентацию относительно матрицы. Полученный график зависимости энергии межзеренных границ наклона от ориентации границы для зерна, связанного с матрицей поворотом на $\sim 71^\circ$ вокруг общей оси [110], показан на фиг. 2.11. На нем имеются острые минимумы при углах наклона границы $\varphi \approx 43^\circ$ и $\varphi \approx 140^\circ$. За угол наклона границы φ в данном случае принимается угол между плоскостью, касательной к границе в точке стыка границ, и направлением [001] в рассматриваемом зерне. Глубокий минимум при $\varphi \approx 140^\circ$ приблизительно соответствует когерентной двой-



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

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

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



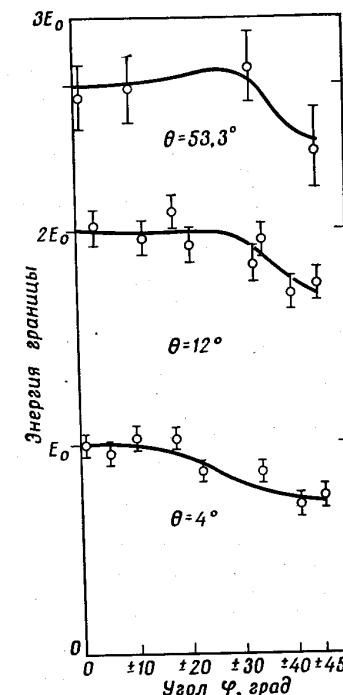
Фиг. 2.11. Зависимость энергии 71-градусных межзеренных границ наклона [110] в Al + 0,46% Cu от ориентации границы. Угол наклона границы ϕ — это угол между плоскостью, касательной к границе, и направлением [001] в зерне O (фиг. 2.10) [49].

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

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

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

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



Фиг. 2.12. Зависимость энергии границ наклона [100] от ориентации границы в Al + 0,46% Cu для трех углов разориентации зерен: θ : 53,3, 12 и 4; $E_0 = 193 \pm 5$ эрг/см² [50].

2.4.2. Влияние растворимых примесей

Хотя имеется множество наблюдений, заставляющих предполагать сегрегацию растворимых примесей на большеугловых границах, количественные данные ограничены влиянием этих примесей на энергию границ. Баттнер и др. [114] нашли, использовав метод нулевой ползучести, что поверхностная энергия чистого серебра в атмосфере гелия равна 1140 эрг/см² (при 930°C). Если такой же эксперимент проводился в атмосфере кислорода, поверхностная энергия падала до ~ 450 эрг/см² [115]. Величина двугранного

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

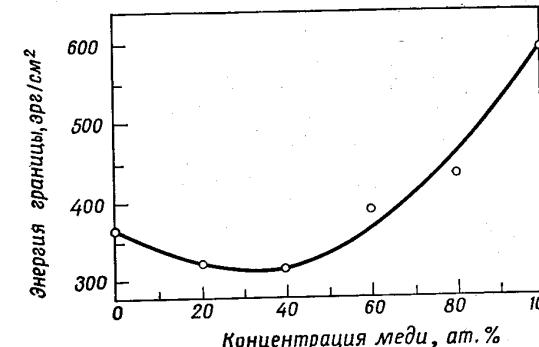
Аналогичные эксперименты были проведены Бейли и Уоткинсом [116] на меди. Они нашли, что двугранные углы у дна канавок термического травления имели гораздо большую величину, когда нагрев проводился в атмосфере паров свинца, чем когда он проводился в атмосфере аргона или водорода. Если принять, что энергия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

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

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

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

границ определялись (исходя из известных значений поверхностной энергии) путем измерения двугранных углов у дна приграничных поверхностных канавок в электронном микроскопе. Найденные значения энергий межзеренных границ были равны 600 эрг/см² в чистой меди и 290, 280 и 320 эрг/см² в сплавах (в порядке возрастания содержания Sb).

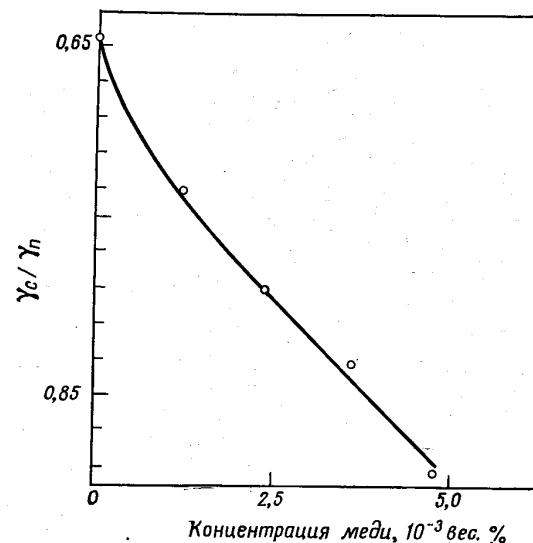


Фиг. 2.13. Зависимость энергии межзеренных границ от состава сплавов в системе Au — Cu [32].

Аналогичный метод был использован Хондросом [117] для определения влияния сегрегации фосфора на свойства межзеренных границ в δ-Fe при 1450°C. Поверхностная энергия измерялась с помощью метода сил сокращения в тонких пленках. Возможная анизотропия энергии межзеренных границ и энергии свободной поверхности при этом не учитывалась. Величина энергии межзеренных границ уменьшалась от ~ 800 эрг/см² в чистом Fe до ~ 400 эрг/см² в сплаве, содержащем 0,4 ат. % P. Эти наблюдения указывают, что уже при концентрации фосфора ~ 1,1 · 10⁻⁹ г · атом/см² происходит насыщение межзеренных границ. Если рассматривать атомы P как жесткие шары, тогда такая концентрация фосфора эквивалентна наличию приблизительно 1/4 монослоя P. Эти данные по сильному влиянию малых количеств примесей на энергию межзеренных границ находятся в согласии с результатами исследования алюминия [118], которые показывают, что энергия межзеренной границы может очень сильно понизиться при содержании растворимых примесей от 1 · 10⁻³ до 3,5 · 10⁻³ %.

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

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



Фиг. 2.14. Изменение величины γ_c/γ_n в зависимости от содержания меди в свинце, очищенном зонной плавкой [13]. γ_c — энергия полукогерентной 70,5-градусной границы наклона [110]; γ_n — энергия некогерентной большеугловой границы.

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

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

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

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

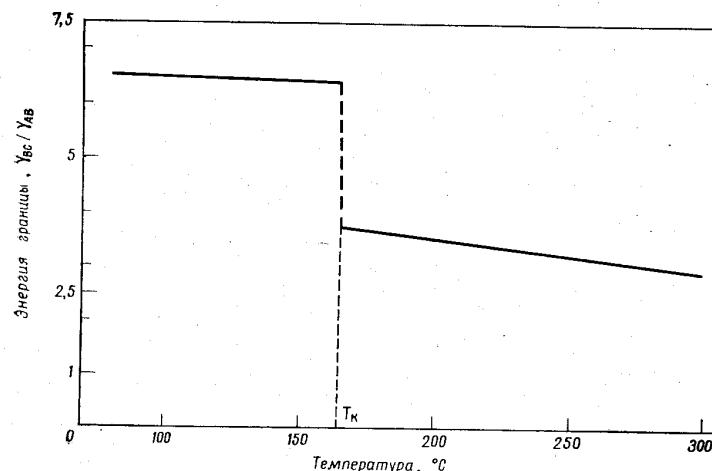
2.4.3. Влияние температуры

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

Температурная зависимость поверхностной энергии может быть вычислена из полуэмпирического уравнения Эйтвэса для поверхностного натяжения (см., например, [120]). Предсказанный температурный коэффициент поверхностной энергии для Pt гораздо меньше, чем наблюдаемая экспериментально скорость изменения энергии с температурой. Это заставляет думать, что энергия когерентной двойниковой границы сильно изменяется с температурой. Недавно [50] была исследована температурная зависимость энергии большеугловых границ в очищенном зонной плавкой свинце путем измерения двугранных углов в стыке двух большеугловых границ и когерентной двойниковой границы при температурах 100—327°C. Согласно этому исследованию, энергия большеугловых межзеренных границ в свинце уменьшается с ростом температуры. При некоторой температуре T_k наблюдалось скачкообразное уменьшение величины двугранного угла, а следовательно, и относительной энергии (фиг. 2.15). Это уменьшение проявлялось во внезапном изменении положения границы¹. Было обнаружено,

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

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



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

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

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

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

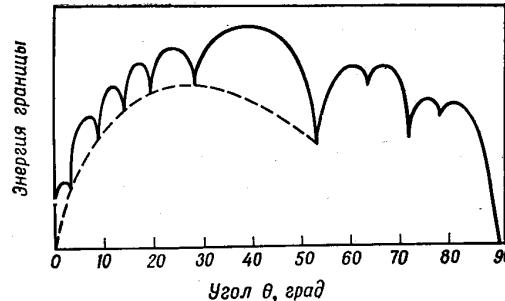
Аналогичный переход в структуре границы обсуждался в работе Ли [121] на основе его модели большеугловой межзеренной границы, в которой граница рассматривается как плотный ряд дислокаций. Расстояние между дислокациями связано с ориентационным соотношением между зернами. Расчеты свободной энергии межзеренной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

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

2.5. Расчеты энергии межзеренных границ

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

Аналогичный результат был получен Ридом [75, 130] на основе довольно простой модели. Рид рассматривает межзеренную границу в кристалле из жестких шаров. Атомы этого кристалла удерживаются вместе за счет гидростатического давления, которое играет роль сил связи. Поверхности обоих зерен в таком кристалле в силу геометрической необходимости состоят из ступеней (фиг. 1.2 и 1.4), которые образованы плоскостями решетки, обрывающимися на плоскости границы. В общем случае точного соответствия между ступенями соседних зерен не будет. Следовательно, между этими ступенчатыми поверхностями возникает свободный объем. Возникновение свободного объема в среде, находящейся под гидростатическим давлением, сопряжено с затратой энергии. По предположению Рида энергия большеугловой границы как раз и равна этой энергии. Из геометрических соображений следует, что объем пограничных пустот приблизительно независим от угла наклона зерен, если ступени образуют конфигурацию, показанную на фиг. 1.3б. Следовательно, и энергия границы должна быть независимой от угла наклона.

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

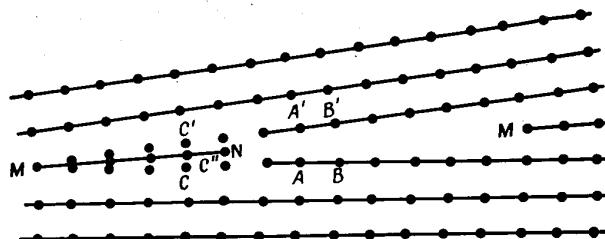
Согласно проведенному этими авторами расчету, энергия межзеренной границы вначале с увеличением избыточного приграничного объема возрастает по линейному закону, но затем постепенно перестает повышаться. Характерная энергия границ, получаемая на основе этой теории, составляет ~ 1000 эрг/см², если сделаны разумные предположения о величине свободного объема в приграничной области. Поскольку энергия границ в этой модели связана с величиной свободного объема в приграничной области, границам с малым избыточным объемом должны соответствовать энергети-

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

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

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

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

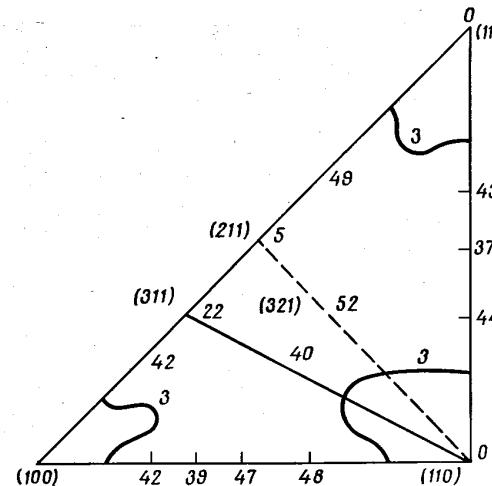


Фиг. 2.17. Расположение атомов в области границы, симметричное относительно плоскости $(hk0)$, согласно модели Фриделя и др. [27].

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

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

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



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

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

¹ Периодически повторяющаяся картина, периодичность которой равна расстоянию между двумя ближайшими совпадающими атомами.

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

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

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

границ. Значения энергий, полученные для некоторых полукогерентных границ наклона с осями наклона [100] и [110], довольно хорошо согласуются (по порядку величины) с результатами измерений¹. По-видимому, расчеты подобного рода в настоящее время являются наиболее надежным теоретическим методом определения свободного объема и структуры межзеренных границ.

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

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

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

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

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

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

ГЛАВА 3

СЕРЕГАЦИЯ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

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

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

3.1. Экспериментальные методы и результаты

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

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

3.1.1. Прямые методы обнаружения сегрегации на границах зерен

Химическое травление

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Оже-спектроскопия

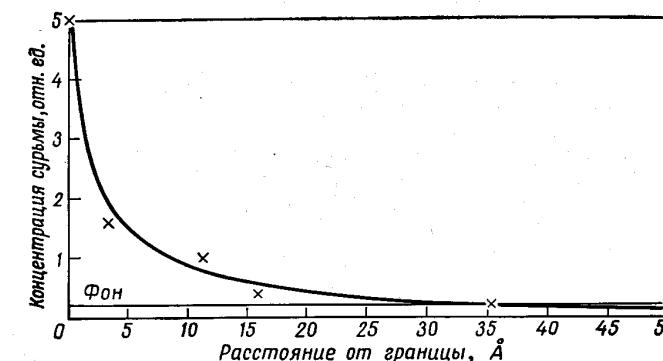
Наиболее эффективным (из имеющихся в настоящее время) методом изучения сегрегации по границам зерен в крупных сплавах является, по-видимому, оже-спектроскопия. Детальное описание этого метода можно найти в работах Палмерга и Родина [16, 17] и Харриса [18, 19]. Метод оже-спектроскопии, подобно всем спектроскопическим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

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

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

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

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



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

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

Чтобы оценить глубину области сегрегации, поверхность разлома подвергалась бомбардировке ионами Ar^+ с целью удаления тонких слоев материала¹. Фиг. 3.1 показывает изменение относительной концентрации Sb, наблюдаемое методом оже-спектроскопии при последовательном удалении тонких слоев поверхности,

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

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

Авторадиография

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

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

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

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

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

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

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

Радиоактивационный анализ

Радиоактивационный анализ — метод, аналогичный авторадиографическому. Образец подвергается облучению протонами или нейtronами с целью вызвать активацию сегрегировавших элементов. После облучения уровень радиации, обусловленный активированными атомами, будет пропорционален их концентрации. Повышенная концентрация компонента на границах зерен вызывает усиление излучения из этих областей. Для измерения интенсивности испускаемого излучения можно использовать те же методы регистрации, что и в случае авторадиографии (фотопленку или счетчики). Этот метод был успешно применен для исследования нескольких сплавов [10, 42—46]. Однако равновесная сегрегация была установлена не во всех системах [10, 42, 43]. Томпсон [46] показал наличие сегрегации В по границам зерен в Fe , используя для активации реакцию ${}_{5}\text{B}^{10} + {}_0\text{n}^1 \rightarrow {}_2\text{He}^4 + {}_3\text{Li}^7$. Результаты Томпсона находятся в согласии с другими наблюдениями [47].

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

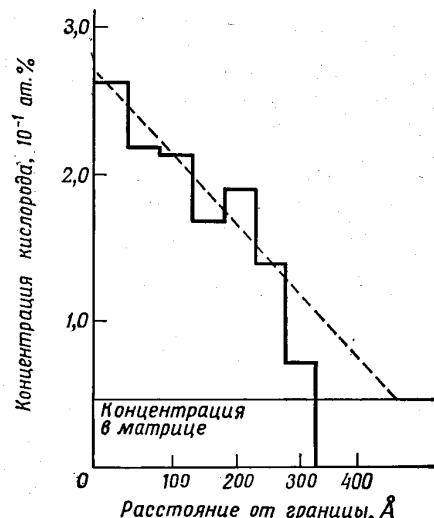
Электронный микрозондовый анализ

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

настоящее время микрозондов (10^3 — 10^4 Å [48]) недостаточна для выявления концентрационного профиля сегрегации в области границ зерен. Поскольку пограничная сегрегация во многих случаях, по-видимому, ограничивается областями толщиной в несколько межплоскостных расстояний, для построения концентрационного профиля необходима разрешающая способность хотя бы 10 — 50 Å¹. Такое высокое разрешение могут обеспечить, вероятно, только оже-спектроскопия [20], автоионная микроскопия и в некоторых особых случаях метод дислокационных пар [49, 50] (см. стр. 106).

Автоионная микроскопия

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



Фиг. 3.2. Гистограмма, количественно характеризующая изменение концентрации кислорода в области межзеренной границы в Ir в функции расстояния от границы [53].

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

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

¹ В случае электронно-зондового микроанализа получить разрешающую способность выше ~100 Å, по-видимому, невозможно в принципе из-за влияния процессов рассеяния.

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

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

Люминесцентные методы

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

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

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

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

Неупругое рассеяние электронов

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

3.1.2. Косвенные методы обнаружения сегрегации на границах зерен

Травление границ зерен

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

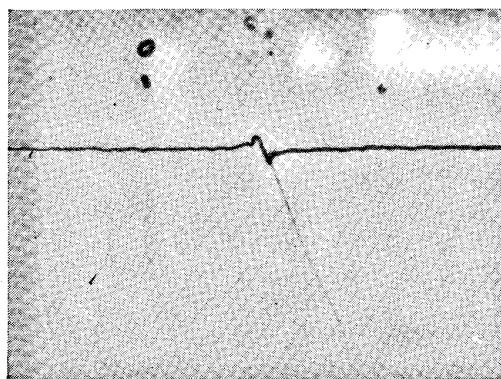
В пользу такой интерпретации говорят проведенные на этом же материале эксперименты [63]. Алюминиевые листы подвергались электрополированке сразу после закалки от 350°С, затем протравливались немедленно после электрополированки и повторно с интервалами в 2, 4 и 6 недель. Всё это время образцы находились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

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

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

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

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



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

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

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

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

выделениями. Однако следующие наблюдения противоречат такой интерпретации:

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

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

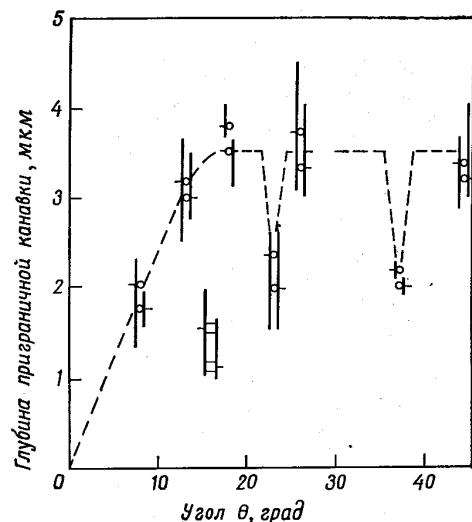
3. После миграции границы зерна эффект наблюдался на границе в новой позиции, тогда как на прежнем месте отсутствовал. Это говорит о том, что растворенный компонент концентрируется на границе в новой позиции, оставаясь в твердом растворе.

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

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

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

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



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

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

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

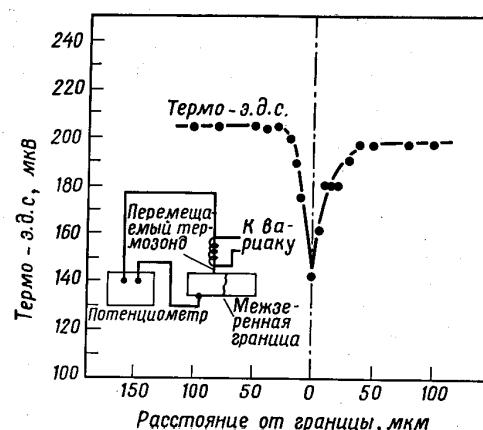
Травление «фантомных» границ

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

Измерения электрохимического потенциала

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

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



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

Рентгеновские измерения

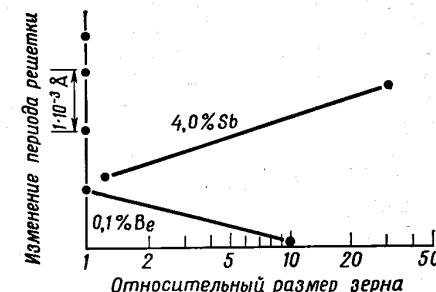
Для обнаружения сегрегации на межзеренных границах были разработаны три метода, в которых используется рассеяние рентгеновских лучей.

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

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

понента, сегрегированного на границах зерен, будет зависеть от энергии связи между атомами этого компонента и поверхностью раздела, а также от площади границ. Следовательно, в образце с маленькой величиной зерна должно наблюдаться сравнительно большое изменение периода решетки при сегрегации примесей на границах зерен. С увеличением размера зерна эффект уменьшается. Фиг. 3.6 [105, 106] показывает наблюдаемое изменение периода решетки в образцах с различным размером зерна, обусловленное сегрегацией атомов Sb и Be на межзеренных границах в меди. Этот метод позволяет производить точные измерения только в том случае, если к границам зерен сегрегирует один элемент. Одновременная сегрегация двух элементов приводит к затруднениям в интерпретации результатов, поскольку различные примеси могут вызывать противоположные изменения периода решетки материала-растворителя. Поэтому одновременная сегрегация двух элементов может давать очень маленькое изменение периода решетки, даже когда происходит сильная сегрегация.

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



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

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

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

Измерения энергии и подвижности межзеренных границ

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

Измерения удельного электросопротивления

Удельное электросопротивление поликристаллического образца состоит из вкладов, обусловленных рассеянием электронов на колебаниях решетки и на границах. Если на границах происходит сегрегация примесей (не сопровождающаяся выделением второй фазы), то удельное сопротивление зерен уменьшается, а приграничных областей возрастает. Поскольку сегодняшнее состояние теории удельного сопротивления межзеренных границ в металлах ограничивается случаем свободных электронов [116] в абсолютно чистых материалах¹, количественная интерпретация экспериментально наблюдавшихся изменений электропроводности пока невозможна. Однако следующие экспериментальные результаты являются сильным аргументом в пользу сегрегации примесей на границах зерен.

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

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

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

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

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

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

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

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

Измерения микротвердости

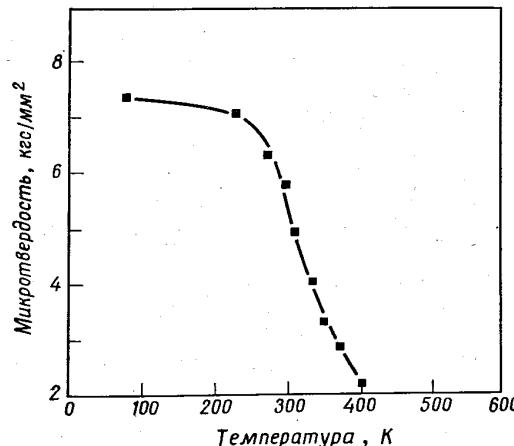
Для исследования локальных изменений механических свойств можно использовать измерения микротвердости и склерометрической твердости. Рядом авторов [137—139] сообщалось о том, что области границ зерен имеют более высокую склерометрическую твердость по сравнению с внутренними областями зерен: наблюдалось, что царапины при пересечении межзеренных границ сужались. Однако вполне вероятно, что этот эффект по крайней мере частично обусловлен сегрегацией примесей в области границ (упрочнением при образовании твердого раствора). Эборол и др. [140] провели измерения межкристаллитной микротвердости и макротвердости одних и тех же образцов. Сравнимые результаты получались лишь в тех случаях, когда сегрегация на межзеренных границах была маловероятной. Однако в некоторых случаях, когда можно было подозревать, что имеет место сегрегация, наблюдалось очень сильное расхождение результатов измерений микротвердости и макротвердости. Вестбрук и др. [11, 32, 92, 141—144, 147], Айсл и др. [26, 145], Филлипс [146], Ауст и др. [148], Мейерс и Онода [149] и Харуорт и др. [150] измеряли микротвердость в окрестности межзеренных границ. Они использовали очень маленькие нагрузки (50 г и меньше), чтобы получить отпечатки диаметром не больше нескольких микрон. Были обнаружены пики микротвердости в области границ зерен в разбавленных сплавах Pb, Fe, Cu, Ni; в нескольких интерметаллических соединениях, например в AgMg, NiGa, NiAl; в разбавленных сплавах Al₂O₃ с MgO; разбавленных сплавах BeO с CaO, ZrO₂ и MgO. Наблюдаемые пики микротвердости интерпретировались как обусловленные сегрегацией растворенного компонента. Ширина пиков была обычно 20—100 мкм.

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

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

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

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



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

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

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

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

Влияние ориентации на пограничную сегрегацию было продемонстрировано на примере 40-градусной границы кручения с осью кручения [111] в W [151]. Природа сегрегированной примеси неизвестна. При изменении ориентации границы твердость в области границы может изменяться в пределах 450—300 кгс/мм². Это позволяет предполагать, что взаимодействие между границей зерна и примесью в свою очередь зависит от ориентации границы.

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

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

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

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