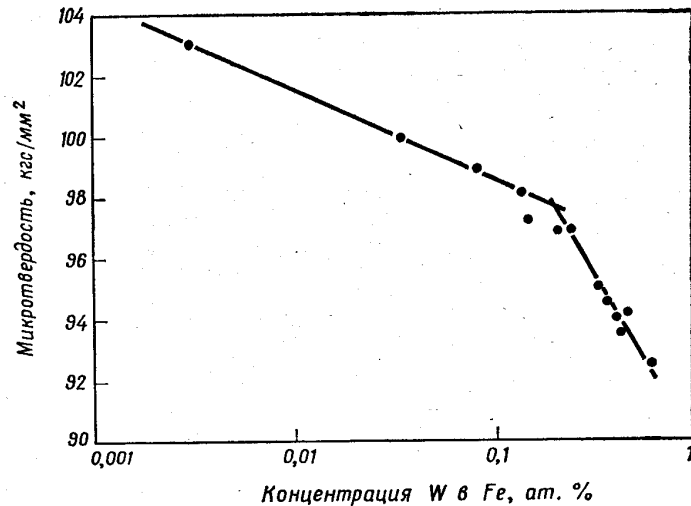


объясняется тем, что при этой концентрации вольфрама суммарная плотность атомов примесей в области границы становится настолько высокой, что все энергетически наиболее благоприятные позиции вблизи границы оказываются занятыми и при концентрации



Фиг. 3.8. Концентрационная зависимость твердости межзеренных границ в разбавленных сплавах Fe—W.

ях W в матрице выше 0,2 ат. % дальнейшая сегрегация вольфрама может происходить только за счет атомов примесей других типов и наоборот. Аналогичные наблюдения были сделаны при исследовании некоторых сплавов других систем. Они перечислены в табл. 3.1 [1].

В последние годы было опубликовано несколько работ, посвященных упрочнению межзеренных границ при закалке. Результаты этих экспериментов указывают, что этот эффект, возможно, обусловлен диффузией вакансионно-примесных комплексов к границам зерен, которые действуют как стоки для вакансий. Следовательно, на границах можно получить неравновесную концентрацию атомов примеси [148]. Поскольку в данной главе мы решили ограничиться равновесной сегрегацией примесей, мы не будем здесь обсуждать упрочнение при закалке. Подробное рассмотрение этого вопроса можно найти в обзорной статье Ауста [153].

С упрочнением межзеренных границ, обусловленным сегрегацией примесей на границах, по-видимому, тесно связано явление «чумы» межзеренных границ. Это явление состоит в том, что интер-

Таблица 3.1  
Влияние некоторых элементов-модификаторов на сегрегацию примесей по межзеренным границам

Основной металл	Сегрегирующий компонент	Элемент-модификатор	Влияние на сегрегацию	Литература
Al	Fe	Разные элементы	Различное	[237]
Al—Mg	O	Au, Zn, Al, Cu, Si, La, Ce	»	[11]
Cu	Sn	P	Увеличивает	[164] (гл. 2)
Cu	Sb	Fe	Уменьшает	[105, 106]
Fe	O	C	»	[247, 248]
Fe	P	Mo	»	[179, 182]
Fe	P—Sb	Cr	Увеличивает	[249]
Fe	S	C	Уменьшает	[145]
Fe—Al	C	Zr	»	[238]

металлическое соединение, которое обычно совершенно устойчиво к окислению как при низких, так и при высоких температурах, испытывает очень сильное увеличение хрупкости при выдержке в кислородсодержащей атмосфере в некотором промежуточном интервале температур. Склонность к очень сильно выраженному понижению коррозионной устойчивости межкристаллитных прослоев может обусловить в пределе полное разрушение материала на отдельные зерна. Это явление наблюдалось у очень большого числа интерметаллических соединений, особенно у силицидов, бериллидов, алюминидов, соединений титана и хрома.

Веструк и др. [11, 154] обратили внимание на то, что имеется определенная корреляция между температурным интервалом, в котором наблюдается явление «чумы» межзеренных границ, и температурной зависимостью обусловленного влиянием кислорода упрочнения границ. На основании результатов детального исследования NiGa [142, 143] был сделан вывод, что упрочнение межзеренных границ вызывается присутствием растворенного кислорода, и было высказано предположение, что механизм упрочнения, возможно, связан с искажениями решетки, возникающими вследствие образования кислородогаллиевых комплексов, например Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Ga<sub>2</sub>O, или более сложных кластеров с участием атомов кислорода. Образованием кластеров этого рода можно объяснить и наблюдаемое явление «чумы» межзеренных границ. Отсутствие этого эффекта при низких температурах в соответствии с данной теорией обуславливается низкой скоростью диффузии кислорода.

Тернер и др. [155] предложили другой механизм для объяснения «чумы» границ. Результаты их исследования кристаллов NiAl указывают на то, что явление «чумы» межзеренных границ связано с окислением  $Al_2O$  в  $\alpha-Al_2O_3$ . Этот процесс происходит преимущественно по границам зерен за счет диффузии кислорода вдоль границ. Разрушение материала происходит под действием внутренних напряжений, вызываемых увеличением объема при превращении. В результате этого материал как бы «вспучивается» и кислород беспрепятственно диффундирует вдоль границ во внутренние области кристалла, обеспечивая дальнейшее протекание превращения.

Для подтверждения этого механизма Сейболт и Вестбрук [156] искали выделения  $Al_2O_3$  в образцах сплава Ni + 51,3 ат. % Al. Частицы выделений обнаружены не были. Однако Тернер и др. [155, 157] получили микроскопические свидетельства прогрессивного проникновения кислорода вдоль границы во время «чумы» в сплаве Ni + 54 ат. % Al. Важный вопрос, который требует, по-видимому, экспериментального выяснения, заключается в том, происходит ли «чума» только в том случае, когда на границах имеются выделения, или же «чуме» подвержены также и сплавы, в которых упрочнение межзеренных границ происходит в отсутствие выделений второй фазы на границах.

#### *Охрупчивание приграничных областей*

Хрупкость материала обычно характеризуется каким-либо прочностным параметром (например, пределом прочности) или температурой перехода от хрупкого поведения к пластичному для выбранного метода испытания (которым может быть, например, ударная вязкость на образцах с надрезом или на образцах для испытаний на растяжение и т. п.). Детальные исследования охрупчивания твердых растворов в зависимости от содержания растворенного компонента проводились на разбавленных твердых растворах на основе следующих металлов: Cu,  $\beta$ -латунь, Al, стали, W, Mo и Cr.

В случае твердых растворов меди исследовалось влияние следующих добавок: Bi [72, 158—160], Sb [161—163], Sn [164, 165] и (в тройной системе) Sb и Be [163]. Экспериментальные данные можно суммировать следующим образом. Увеличение концентрации Bi, Sb и Sn в меди приводит к резкому падению ударной прочности, появлению межкристаллитного разрушения и повышению температуры перехода от хрупкого разрушения к пластичному.

Аналогичные результаты получаются в случае  $\beta$ -латуни, содержащей незначительные количества Al, который сегрегирует на межзеренных границах [166—168]. Вывод о сегрегации Al на границах был сделан на основании электрохимических исследований. Эксперименты по охрупчиванию указывают, что ударная прочность

$\beta$ -латуни не понижается, когда Al находится в твердом растворе. Однако сегрегация Al на границах зерен приводила к заметному снижению прочности.

Филлипс и др. [169] и Рэнсли и Талбот [170] исследовали охрупчивание Al при сегрегации Mg и Na на межзеренных границах. Их результаты аналогичны результатам для меди и  $\beta$ -латуни.

Относительно большое число исследований посвящено охрупчиванию сталей. Детальные обзоры современного состояния этого вопроса можно найти в работах Лоу [171], Вудфайна [172] и Макмагона [173]. Мы остановимся здесь только на тех аспектах охрупчивания сталей, которые связаны с сегрегацией по границам зерен.

Экспериментальные данные позволяют предполагать, что наблюдаемое охрупчивание обусловлено пограничной сегрегацией таких примесей, как C [175], N [176], O [177, 178], P [6, 179, 181] и Sb, Sn и As [182, 183]. О существовании сегрегации C и N свидетельствуют следующие эксперименты: электронно-микроскопические исследования с помощью метода реплик и на просвет [67, 69, 184, 185], исследования электрохимического поведения [174], микротвердости [140] и склерометрической твердости [137]. К такому же заключению приводят результаты опытов по внутреннему трению в  $\alpha$ -Fe, содержащем углерод (гл. 8).

На сегрегацию фосфора по границам зерен в железе указывают измерения энергии межзеренных границ в разбавленных сплавах Fe—P [186], а также химическое травление и радиохимический анализ поверхностей разлома сплавов Fe—P [6, 34, 179]. Стевен и Балаива [182], а также Белякова и др. [183] показали, что для возникновения хрупкости в стали требуются совсем небольшие количества некоторых примесей (Sb, P, Sn, As). После того как все эти элементы удалены из стали в процессе рафинирования или в виде выделений, сталь перестает быть хрупкой.

Рестайно и Макмагон [187] проводили опыты по охрупчиванию хромоникелевых сталей, легированных сурьмой. Было найдено, что уже совсем небольшие количества сурьмы чрезвычайно сильно повышают температуру перехода из пластичного состояния в хрупкое. Стравливание с поверхности разлома охрупченных образцов слоя материала толщиной около 600 Å показало, что количество сурьмы, содержащейся в таком слое, эквивалентно семи атомным слоям сурьмы. На поверхности разлома неохрупченных образцов сурьма не была обнаружена. Недавние исследования с помощью оже-спектроскопии подтвердили эти наблюдения (см. раздел, посвященный оже-спектроскопии, в данной главе).

Мейерс и др. [188] недавно исследовали переход от хрупкого поведения к пластичному в нескольких о. ц. к.-металлах (W, Mo, Cr). Наблюдения показывают, что чистые монокристаллы этих материалов имеют гораздо более низкие температуры перехода, чем поликристаллические образцы аналогичной чистоты [189—191].

Это заставляет думать, что температура перехода поликристаллических вольфрама, молибдена и хрома по крайней мере частично может определяться влиянием межзеренных границ на пластическое течение и разрушение.

Чтобы наблюдать влияние третьего компонента на сегрегацию по границам зерен, исследовалась ударная прочность сплавов  $\text{Cu} + 1\% \text{Sb}$ ,  $\text{Cu} + 1\% \text{Sb} + 0,2\% \text{Be}$  и  $\text{Cu} + 1\% \text{Sb} + 0,6\% \text{Be}$  [192, 193]. Результаты этих испытаний показали, что оба сплава с добавками бериллия имели приблизительно одинаковые свойства и более высокую ударную прочность, чем сплав  $\text{Cu} + 1\% \text{Sb}$ . Это позволяет предполагать, что сегрегация сурьмы может быть уменьшена добавками третьего элемента.

Влияние третьего компонента на поведение сегрегирующих добавок в ряде твердых растворов обсуждалось в обзоре Вестбрука [1]. Элементы-модификаторы могут играть пять различных ролей: 1) обуславливать конкурентный характер сегрегации; 2) влиять на растворимость сегрегирующего компонента в матрице; 3) образовывать комплексы с сегрегирующим компонентом; 4) влиять на кинетику процесса сегрегации; 5) обуславливать компенсированную сегрегацию, т.е. такое протекание процесса сегрегации, при котором компоненты, имеющие атомы малого и большого размера, сегрегируют совместно, что приводит к взаимной компенсации производимых ими эффектов и, следовательно, к изменению эффекта, наблюдаемого при раздельной сегрегации одного из компонентов. Влияние третьих компонентов (модификаторов) на сегрегацию некоторых добавок суммировано в табл. 3.1.

Из рассмотренных выше факторов можно сделать вывод, что охрупчивание поликристаллических твердых растворов, причиной которого является межкристаллитное разрушение, может быть обусловлено сегрегацией растворенных компонентов определенного рода на межзеренных границах. Чтобы понять физическую сущность наблюдаемой экспериментально связи между охрупчиванием и сегрегацией, требуется детальное знание механизма межкристаллитного разрушения. Однако, поскольку количественные данные, характеризующие возможные механизмы этого процесса, еще отсутствуют, в настоящее время можно дать только качественное объяснение такой связи [194]. Полагают, что пограничная сегрегация снижает поверхностную энергию межкристаллитных трещин. Поскольку напряжение, необходимое для образования трещины, зависит от поверхностной энергии поверхности трещины [195], сегрегация способствует как возникновению, так и распространению трещин, и, следовательно, металлы, в которых имеет место сегрегация по границам зерен, более склонны к межкристаллитному разрушению, чем металлы с «чистыми» границами зерен.

**Проникновение жидких металлов вдоль межзеренных границ.** Еще одним доказательством существования сегрегации по границам

зерен служит проникновение жидких металлов вдоль межзеренных границ. Брем и др. [196] изучали проникновение жидкого лития вдоль границ наклона [100] в бикристаллах ниобия. Они обнаружили, что глубина проникновения характеризуется анизотропией и пропорциональна корню квадратному из времени проникновения, если образцы содержат кислород. В кристаллах ниобия с содержанием кислорода меньше  $3 \cdot 10^{-2}\%$  ни взаимодействия лития с поверхностью зерен, ни проникновения его вдоль границ зерен не наблюдалось даже после очень длительной выдержки. Эти наблюдения позволяют предполагать, что проникновение лития вдоль межзеренных границ в ниобии определяется именно наличием кислорода в этих областях. Прямые доказательства сегрегации кислорода по границам зерен были получены следующими двумя методами.

Бикристалл с 16-градусной границей наклона [110] с содержанием кислорода до 0,15%, не подвергавшийся обработке жидким литием, опускали в жидкий азот на 5 мин, затем быстро вынимали и разрушали. Разрушение происходило в виде хрупкого скола по границам зерен. Методом извлекающих реплик на поверхности скола были обнаружены частицы; с помощью электронной дифракции они были идентифицированы как частицы  $\text{NbO}$ . Следует помнить, однако, что эти частицы могли образоваться во время операции закалки и не обязательно должны присутствовать в виде окисла при высокой температуре. В другом опыте с помощью искровой масс-спектрометрии был проанализирован поверхностный слой (толщиной около 25 мкм) межкристаллитного разлома образца ниобия, содержащего 0,16% кислорода. Было обнаружено, что содержание кислорода в этой области достигает 0,84%, тогда как в области свободной поверхности концентрация кислорода была всего 0,14%. Косвенные доказательства сегрегации растворенных компонентов к границам зерен были также получены в опытах по проникновению жидкого висмута вдоль границ наклона [100] в никеле [197].

**Диффузия примесей вдоль межзеренных границ.** Веские доказательства существования пограничной сегрегации дают эксперименты по диффузии примесей вдоль границ зерен. Результаты этих экспериментов подробно обсуждаются в гл. 4. Недавно [198] был разработан элегантный метод оценки максимальной концентрации растворенного компонента на границах зерен, в котором используется диффузия вдоль границ зерен. Он основан на применении метода поверхностной аккумуляции [199]: принимается, что все атомы, диффундирующие из радиоактивного слоя, расположенного на одной стороне тонкого образца, через межзеренную границу, которая является дорожкой «короткого замыкания», аккумулируются на другой стороне образца (на аккумулирующей поверхности). По величине концентрации радиоактивного изотопа на аккумулирующей поверхности можно рассчитать коэффициент диффузии вдоль

границы. Этот метод был применен для изучения диффузии никеля вдоль границ зерен в серебре. Растворимость никеля в серебре чрезвычайно мала ( $2 \cdot 10^{-3}$  ат. % при  $500^\circ\text{C}$ ). Если принять, что концентрация никеля в области межзеренных границ в серебре (предполагая, что эта область представляет собой слой толщиной  $\delta$ ) имеет такое же значение, как в объеме зерна, тогда, чтобы объяснить экспериментально наблюдаемые концентрации никеля на accumulating стороне, требуется предположить, что коэффициент диффузии никеля в серебре имеет чрезвычайно высокое значение<sup>1</sup>. Однако естественнее предположить, что коэффициент диффузии никеля по границам зерен в серебре имеет величину того же порядка, что и коэффициент самодиффузии серебра по границам зерен. При этом предположении концентрация никеля в области межзеренных границ в серебре должна быть порядка 10 ат. %. Это говорит о том, что искаженная решетка в области межзеренных границ может аккомодировать гораздо более высокие концентрации растворенных компонентов, чем решетка совершенного кристалла.

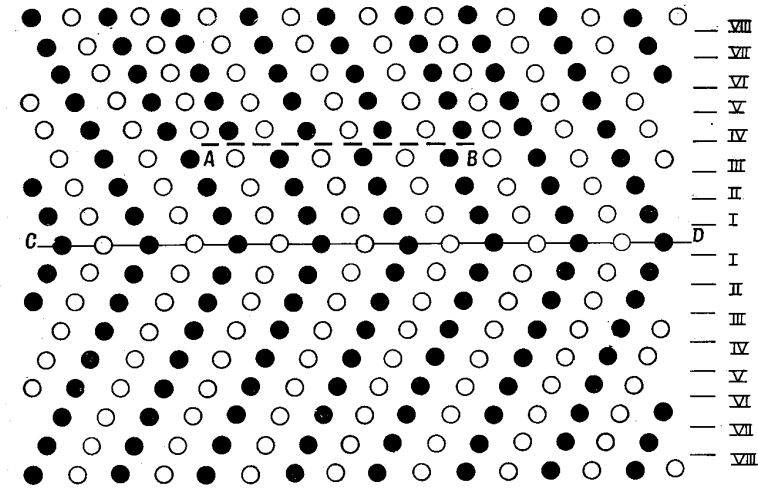
#### Затухание колебаний на границах зерен

Веские доказательства сегрегации примесных атомов на границах зерен дают наблюдения затухания колебаний, обусловленного границами зерен. Результаты экспериментов по затуханию низкочастотных (около 1 Гц) колебаний на границах зерен рассматриваются в гл. 8.

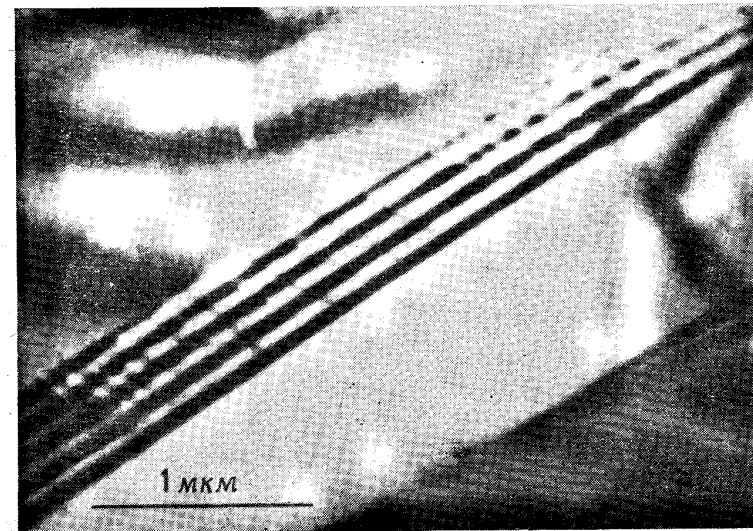
#### Сегрегация на когерентных двойниковых границах

Недавно [49, 50, 200] с помощью трансмиссионной электронной микроскопии исследовался особый случай сегрегации примесей на когерентных двойниковых границах в сплавах системы Ni—Al. Было обнаружено, что в твердых растворах никеля, содержащих сравнительно небольшие количества (порядка нескольких процентов) алюминия, дислокации, вводимые пластической деформацией при комнатной температуре, представляют собой единичные дислокации  $\langle 110 \rangle$ , однако вблизи когерентных двойниковых границ образуются дислокационные пары, состоящие из двух дислокаций  $\langle 110 \rangle$  (фиг. 3.9а и 3.9б). Образование дислокационных пар указывает на возникновение областей упорядоченности (сверхструктуры  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) в окрестности когерентных двойниковых границ [201, 202]. Поскольку  $\text{Ni}_3\text{Al}$  имеет почти такой же период решетки, как и никель, упорядоченная область когерентна с окружающей ее неупорядоченной матрицей. Образование упорядоченных слоев  $\text{Ni}_3\text{Al}$

<sup>1</sup> Количество никеля, диффундирующее к accumulating стороне по границам зерен, пропорционально коэффициенту диффузии никеля по границам зерен и концентрации атомов никеля в области границы.

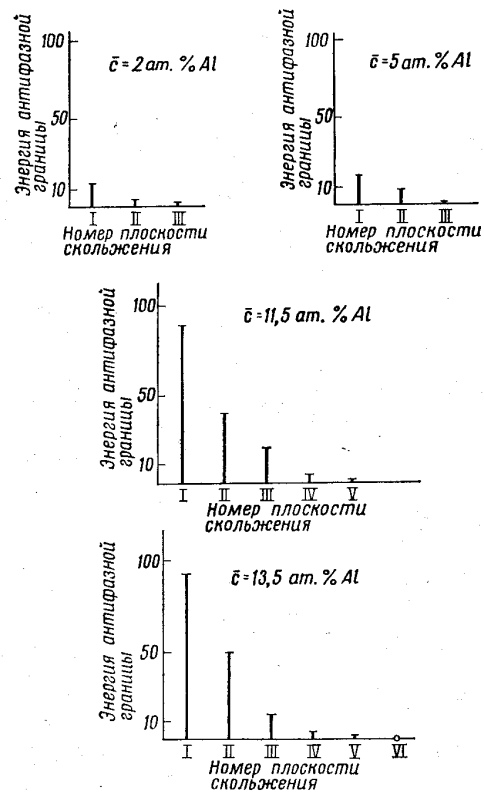


Фиг. 3.9а. Схема образования дислокационной пары (дислокации A и B) вблизи когерентной двойниковой границы CD, которая окружена слоем упорядоченной фазы. Дислокации A и B соединены антифазной границей AB (жирная штриховая линия) [49, 50, 200].



Фиг. 3.9б. Трансмиссионная электронная микрофотография твердого раствора Ni + 11,5 ат. % Al, показывающая когерентную двойниковую границу и дислокационные пары в окрестности этой границы. Антифазную границу, соединяющую дислокации дислокационной пары, можно обнаружить по различию в интерференционном контрасте [49].

указывает на увеличение концентрации алюминия в окрестности двойниковых границ, или, другими словами, на сегрегацию алюминия в области когерентных двойниковых границ в твердых растворах Ni — Al. Измеряя расстояние между дислокациями в дислокационных парах, можно определить толщину и боковые контуры упорядоченной пластинки  $Ni_3Al$  в зависимости от температуры, при которой происходит сегрегация, и от концентрации Al в матрице. Фиг. 3.10 иллюстрирует величину экспериментально измеренной энергии антифазных границ пластинки  $Ni_3Al$  в различных плоскостях скольжения при различных концентрациях при-



Фиг. 3.10. Энергия антифазных границ в упорядоченном слое  $Ni_3Al$ , образующемся в окрестности когерентной двойниковой границы в твердых растворах Ni — Al благодаря сегрегации атомов алюминия на двойниковой границе. Положение плоскостей скольжения I, II, III и т. д. относительно двойниковой границы показано на фиг. 3.9а.

меси в матрице и постоянной температуре сегрегации ( $750^\circ C$ ). Положение плоскостей скольжения (отмеченных цифрами I, II, III и т. д.) относительно двойниковой границы указаны на фиг. 3.9а. Если предположить, что энергия антифазной границы связана с содержанием алюминия, тогда из фиг. 3.10 следуют две важные особенности сегрегации ( $Ni_3Al$ ):

а) сегрегировавшее облако атомов алюминия утолщается с увеличением концентрации атомов, растворенных в матрице;

б) концентрация алюминия в сегрегировавшем слое увеличивается с увеличением его концентрации в матрице и приближается (по крайней мере в центре) к некоторой постоянной концентрации насыщения. Наибольшая концентрация алюминия наблюдается на двойниковой границе; с удалением от границы она падает.

Чтобы проверить равновесный характер сегрегации, был проведен следующий эксперимент. Определяли величину энергии антифазной границы для температуры сегрегации  $750^\circ C$ , однако приближались к этой температуре в одном случае путем медленного нагрева, а в другом путем медленного охлаждения образца. Получаемые значения энергии антифазной границы в обоих случаях были практически одинаковыми. Это служит подтверждением концепции равновесной сегрегации. Однако огромную роль в данном случае может играть тот факт, что когерентная двойниковая граница почти<sup>1</sup> не имеет «свободного объема», тогда как все большеугловые межзеренные границы всегда имеют «свободный объем».

#### Поверхностные эффекты

Бассет [205, 206] показал, что образование зародышей золота на поверхности скола при осаждении золота из газовой фазы происходит преимущественно на ступеньках, имеющих на этой поверхности, т. е. этот процесс дает ярко выраженный эффект декорирования.

Асунмаа и Тиннер [207] применили этот метод декорирования золотом для изучения электрополированных поверхностей поликристаллов чистого никеля и твердых растворов Ni — Al и Ni — Ti. На свободных поверхностях зерен золота осаждается в виде очень маленьких частиц. Поверхностные нарушения видны в виде «продольных волн», очерчивающих участки высокой и низкой концентрации частиц. Маленькие частицы золота концентрируются и на границах зерен, образуя правильный линейный узор. Этот эффект интерпретировался как обусловленный изменением поверх-

<sup>1</sup> Может происходить некоторое расширение в направлении, перпендикулярном плотноупакованным слоям. В пользу этого предположения говорят различия в расстоянии между слоями в г. ц. к.- и г. п. у.-структурах таких материалов, как кобальт [203, 204].

ностной энергии на границах зерен вследствие сегрегации растворенных атомов в этих областях. Он может быть, однако, обусловлен также геометрическими особенностями поверхности.

### 3.1.3. Заключение по экспериментальным данным, касающимся сегрегации на границах зерен

Экспериментальные данные, которые обсуждались нами в предыдущих разделах, можно кратко суммировать в виде следующих утверждений:

1. Экспериментальные данные (затухание колебаний на границах зерен, сегрегация алюминия на когерентных двойниковых границах в никеле и др.) свидетельствуют в пользу концепции равновесной сегрегации по границам зерен.

2. Концентрация растворенного компонента на границах зерен может увеличиваться по сравнению с матрицей в 10—1000 раз в зависимости от свойств конкретной системы. О локальном увеличении концентрации приблизительно на порядок свидетельствуют исследования с помощью автоионной микроскопии и образование  $Ni_3Al$  у когерентных двойниковых границ; автордиографические исследования указывают на то, что в некоторых системах наблюдается обогащение границ примесями в 100—1000 раз.

3. Ширина областей сегрегации может варьировать от  $\sim 4 \text{ \AA}$  до нескольких сотен ангстрем в зависимости от температуры, концентрации примеси в матрице и энергии взаимодействия между атомами примеси и решеткой в области границы. Об этом говорят данные, полученные при исследованиях с помощью автоионной микроскопии, результаты измерений микротвердости, сегрегация, наблюдаемая на когерентных двойниковых границах, эксперименты по рентгеновскому рассеянию и поведение границ в процессе химического травления. Количество сегрегировавшей примеси и ширина области сегрегации уменьшаются с ростом температуры (по данным измерений микротвердости, сегрегации на двойниковых границах и экспериментов по люминесценции).

4. При малых концентрациях примеси в матрице степень сегрегации зависит от концентрации примеси приблизительно линейно, при высоких концентрациях — очень слабо. Об этом говорят данные измерений микротвердости и результаты исследований внутреннего трения и сегрегации на когерентных двойниковых границах.

5. Степень сегрегации примеси на границах зерен зависит от ориентационного соотношения между зернами, образующими границу, и от ориентации границы. На некогерентных границах концентрация сегрегировавшей примеси бывает выше, чем на полукогерентных и когерентных (по данным измерений энергии межзеренных границ, их микротвердости и скорости их миграции; по

результатам автоионных исследований, а также исследований коррозии и диффузии вдоль межзеренных границ и охрупчивания с помощью жидких металлов).

### 3.2. Теории сегрегации примесей по границам зерен

Сначала мы рассмотрим термодинамические теории сегрегации по границам зерен для случая неподвижных границ. Детальный термодинамический анализ проблемы границы впервые был проведен Гугенхеймом [208]. В настоящее время термодинамический подход к вопросу о сегрегации по границам зерен важен для понимания температурной зависимости энергии межзеренных границ.

Граница рассматривается как тонкий слой, который с обеих сторон резко отделен от остального объема кристаллов разделяющими поверхностями. Можно показать [208—210], что если эти поверхности располагаются в областях, имеющих однородный состав, одинаковый с составом областей кристаллов, расположенных вдали от границы, то поверхностная свободная энергия  $\gamma$  межзеренной границы дается выражением

$$-\gamma = (S_0^\lambda - \Gamma_1 S_1 - \Gamma_2 S_2) dT + \left( \Gamma_2 - \frac{x\Gamma_1}{1-x} \right) \frac{d\mu_2}{dx} dx, \quad (1)$$

где  $S_0^\lambda$  — энтропия единицы площади границы;  $S_i$  и  $\Gamma_i$  — соответственно парциальная молярная энтропия и число молей на единицу площади компонента  $i$  ( $i = 1$  — растворитель;  $i = 2$  — примесь);  $\mu_2$  — химический потенциал примеси, а  $x$  — концентрация примеси. Если температура постоянна, мы получаем известное уравнение адсорбции Гиббса:

$$-\frac{d\gamma}{dx} = \left( \Gamma_2 - \frac{x\Gamma_1}{1-x} \right) \frac{d\mu_2}{dx}. \quad (2)$$

Эти уравнения показывают, что, чем больше понижает примесь поверхностное натяжение границы зерна, тем сильнее она концентрируется в области границы.

Из уравнения (1) мы получаем для температурного коэффициента свободной энергии межзеренной границы

$$-\frac{d\gamma}{dT} = (S_0^\lambda - \Gamma_1 S_1 - \Gamma_2 S_2) + \left( \Gamma_2 - \frac{x\Gamma_1}{1-x} \right) \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T}. \quad (2a)$$

Первый член выражает прямое влияние температуры, а второй — косвенное, проявляющееся через влияние температуры на сегрегацию в области границы. По существу первый член — это связанная с границей избыточная энтропия, главным образом, вероятно, колебательная (избыточная — по сравнению с энтропией того же ко-

личества материала внутри зерна). Эта энтропия, вероятно, обусловлена специфической структурой границы.

Маклин [41] предложил способ грубой оценки энтропии межзеренной границы, исходя из энтропии плавления. Если принять, что граница имеет толщину в три атомных слоя, температурный коэффициент свободной энергии для меди будет равен  $0,7 \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{К})$ . Оценка [41] величины второго члена уравнения (2а) для разбавленных твердых растворов дает значения от  $10^{-4}$  до  $10 \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{К})$  в зависимости от величины энергии связи атомов примеси в области границы (маленькие значения получаются при низких значениях энергии связи). Оценки энтропии межзеренных границ исходя из данных по энтропии плавления недостаточно надежны. Более точные результаты, вероятно, можно получить на основе микроскопической модели структуры межзеренной границы<sup>1</sup>.

В литературе имеется несколько приближенных уравнений, позволяющих оценить степень сегрегации в области границы. Рассмотрим эти уравнения.

Для сплавов замещения  $\Gamma_1 = \Gamma_2$ . Тогда уравнение (2) дает<sup>2</sup>

$$\Gamma_2 = \frac{(1-x) \frac{d\gamma}{dx}}{\frac{\partial \mu}{\partial x}} = \frac{-\frac{d\gamma}{dx}}{\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}}, \quad (3)$$

где  $G_m$  — молярная свободная энергия объемной фазы. Уравнение (3) действительно только для сплавов замещения, тогда как уравнение (2) сохраняет силу как для сплавов замещения, так и для сплавов внедрения. Хотя уравнение адсорбции Гиббса во многих случаях дает очень удобный метод оценки сегрегации, обычно почему-то об этом забывают. Лишь недавно Гард и Файн [211] указали на его достоинства. Поскольку для межзеренных границ изменение поверхностной энергии в зависимости от концентрации примеси еще не исследовано, необходимо принять определенные допущения относительно величины  $d\gamma/dx$ . Однако во многих случаях вместо этого удобнее использовать подход, который впервые был применен Сузуки [212—214] и который позднее был принят другими авторами [215—219].

<sup>1</sup> Оценка энтропии межзеренной границы исходя из атомарной структуры границы была недавно произведена Юингом [R. H. Ewing, *Acta Met.*, 19, 1359 (1971)].

<sup>2</sup> Здесь автор допускает арифметическую ошибку: при  $\Gamma_1 = \Gamma_2$  из уравнения (2) получаем

$$\Gamma_2 = \frac{-(1-x) d\gamma/dx}{(1-2x) d\mu_2/dx},$$

а не (3). — Прим. перев.

В модели Сузуки [212] область сегрегации рассматривается как отдельная гомогенная фаза с определенным составом  $X_s$  и молярной свободной энергией  $G^s(X_s)$ . Далее, принимается, что область сегрегации имеет определенную толщину (определенный объем, отвечающий единице площади границы) и лежит в матрице состава  $X_a$ . Свободная энергия матрицы равна  $G_m$ . Это означает, что область сегрегации представляется в виде тонкой плоской пластины фиксированной площади, которая заключена внутри матрицы. Величину  $G_m$  и  $G_s$  Сузуки рассчитывал [212] на основе теории регулярных растворов и вывел следующее приближенное выражение для сегрегации:

$$X_s - X_a = Q \left[ \frac{RT}{X_a(1-X_a)} - 2W \right], \quad (4)$$

где  $Q$  — разность энергий межзеренной границы в двух чистых компонентах, а  $W$  — константа (в оригинальной работе Сузуки  $Q$  — это разность энергий дефектов упаковки в кристаллах чистых компонентов, поскольку его работа касалась сегрегации на дефектах упаковки, однако уравнение (3) в рассматриваемом приближении справедливо для любых поверхностей раздела). Чтобы оценить  $W$ , Флинн [215] использовал теорию регулярных растворов; при этом он исходил из того, что величина  $W$  равна  $1/4$  интегральной теплоты растворения при  $X_a = 0,5$ .

Из теории регулярных растворов исходил также Хендриксон [220]. Поскольку концентрация примеси, как правило, мала, без особого ущерба для точности можно использовать закон Генри для примеси и закон Рауля для растворителя. Хендриксон получил соотношение для концентрации примеси в области границы:

$$\frac{X_s}{1-X_s} = \frac{X_a}{1-X_a} \exp\left(-\frac{ds}{dX}/RT\right), \quad (4a)$$

где  $ds/dX$  означает изменение молярной свободной энергии сегрегировавшей фазы. Из уравнения (4a) вытекает в согласии с уравнением Гиббса, что если повышение концентрации растворенного компонента вызывает понижение свободной энергии границы, то это обязательно приведет к сегрегации данного компонента.

В одной из своих более поздних работ Сузуки [213] ввел в выражение для  $G_s$  член, зависящий от поверхностной энергии:  $\epsilon = W(X_s - X_a)^2$ . Теперь уравнение (4) превращается в

$$X_s - X_a = Q \frac{X_a(1-X_a)}{RT}. \quad (5)$$

Эрикссон [219] недавно предположил, что поверхностную энергию можно приближенно заменить величиной  $\epsilon = 1/4 W(X_s - X_a)^2$ . Тогда уравнение (4a) дает

$$X_s - X_a = Q \left[ \frac{RT}{X_a(1-X_a)} - \frac{3}{2} W \right]. \quad (6)$$

В наиболее общем варианте своей теории Сузуки [214] отказался от модели регулярных растворов при описании сегрегировавшей фазы и принял, что молярная свободная энергия этой фазы равна

$$G_s = G_m^s(X_s) + \omega(X_s) + W(X_s - X_a)^2. \quad (7)$$

Здесь  $G_m^s(X_s)$  — это молярная свободная энергия матрицы, имеющей состав  $X_s$ ;  $\omega(X_s)$  можно интерпретировать как возрастание свободной энергии, обусловленное превращением решетки матрицы (зерна) в межзеренную границу, происходящим без изменения концентрации второго компонента. Это означает, что  $\omega(X_s)$  учитывает различие атомных конфигураций границы и совершенной решетки. Член  $W(X_s - X_a)^2$  учитывает влияние различия концентраций в области сегрегации и в матрице. Матрица по-прежнему рассматривается как регулярный твердый раствор. Повышение концентрации примеси в области сегрегации тогда будет описываться следующим выражением:

$$X_s - X_a = - \frac{d\omega(X_s)}{dX_s} \frac{X_a(1 - X_a)}{RT}. \quad (8)$$

Более общая трактовка этой проблемы была дана Флинном [216]. Он полностью отказывается от модели регулярных растворов. Избыточную (по сравнению с матрицей) свободную энергию области сегрегации он обозначает  $\Delta H$ . Его выражение для концентрации компонентов в области сегрегации имеет вид

$$X_s - X_a = - \frac{d\omega(X_s)}{dX_s} \left[ \frac{RT}{X_a(1 - X_a)} + \frac{d^2\Delta H}{dX_a^2} \right]^{-1}. \quad (9)$$

Аналогичный расчет был сделан Дорном [217]. Он вводит вместо  $\Delta H$  свободную энергию смешения  $\Delta H^m$ . Недавно Эрикссон [219] рассчитал (на основе более общего подхода) концентрацию примеси в области сегрегации, приняв, что энергия этой фазы может быть записана в виде

$$G_s = G_m^s(X_s) + \omega(X_s) + \varepsilon(X_s, X_a). \quad (10)$$

Первые два члена в этом выражении идентичны с первыми членами в теории Сузуки [214]. Новый член  $\varepsilon(X_s, X_a)$  учитывает вклад свободной энергии, обусловленный разницей концентраций примеси в области сегрегации и в матрице;  $\varepsilon(X_s, X_a)$  — это в принципе поверхностная энергия, но ввиду допущения, принятого относительно формы области сегрегации,  $\varepsilon$  можно рассматривать как энергию, приходящуюся на 1 моль сегрегировавшей фазы. Концентрация  $X_s$  в этом приближении дается выражением

$$X_s - X_a = - \frac{d\omega(X_s)}{dX_s} \left[ \frac{d^2G_m(X_a)}{dX_a^2} + \frac{d^2\varepsilon(X_s - X_a, X_a)}{dX_s^2} \right]^{-1}. \quad (11)$$

Во всех рассмотренных выше подходах принималось, что существуют только две концентрации:  $X_a$  (в матрице) и  $X_s$  (в области сегрегации). Однако термодинамический анализ фазовых границ в работах Оно [221], Хиллерта [222], Кана и Хильярда [223] и Мейеринга [224] указывает, что между сегрегировавшей фазой и матрицей должна иметься переходная область. В этой переходной области концентрация изменяется непрерывно от некоторой повышенной величины в сегрегировавшей фазе до средней концентрации в матрице вдали от границы. Эрикссон [219] сделал попытку учесть этот эффект в своей теории сегрегации, приняв, что взаимодействие имеет место только между ближайшими соседями. В основном его расчет аналогичен использованному Оно [221] и Хиллертом [223] для определения равновесной толщины фазовых границ. Он получил систему дифференциальных уравнений, решая которые, исходя из конкретного набора параметров, можно определить концентрационный профиль в переходной области<sup>1</sup>. Полученные им результаты указывают, что ширина переходной области колеблется от 10 до 30 периодов решетки. Результаты расчетов структуры фазовых границ [223] говорят о том, что ширина переходной области будет возрастать с повышением температуры.

Надо сказать, что в общем случае решение уравнений, выведенных Эрикссоном, связано со значительными трудностями, поскольку они допускают только численные решения. Общие особенности переходной области получить с помощью этого метода не так просто. Поэтому, может быть, имеет смысл использовать для изучения распределения примеси на границах зерен континуальный подход. Подобный подход уже был с успехом применен для решения нескольких аналогичных задач, например для расчета энергии стенок доменов в ферромагнетиках [225] и сегнетоэлектриках [226], а также для расчета профиля, характеризующего изменение состава в окрестности фазовых границ [223].

Во всех рассмотренных выше моделях сегрегации, основанных на идеях классической термодинамики, авторы шли по пути, предложенному Гиббсом, который показал, что растворенные компоненты, обладающие свойством понижать поверхностную энергию в данной системе, должны концентрироваться на поверхности. Однако ввиду недостаточной исследованности вопроса о влиянии растворимых примесей на энергию границ зерен рассмотрение сегрегации примесей на основе классической термодинамики было не особенно плодотворным. Больших успехов, по-видимому, можно добиться, применяя методы статистической термодинамики.

Когда в кристалл, в котором имеется межзеренная граница, вводится атом растворимого компонента, свободная энергия кри-

<sup>1</sup> Граница представляется в этих расчетах в виде плоской поверхности раздела, которая взаимодействует с атомами растворенного компонента.



сталла изменяться за счет трех факторов. Первый вклад в изменение свободной энергии обусловлен энергией взаимодействия этого атома с границей. Второй вклад связан с тем, что введение атома примеси приводит к появлению конфигурационной и изменению колебательной энтропии ввиду того, что этот атом имеет иную (по сравнению с атомами матрицы) массу и иной потенциал взаимодействия с окружающими атомами. Поскольку мы знаем, что в равновесном состоянии свободная энергия должна быть минимальной, мы можем определить распределение атомов растворенного компонента на границе путем расчета статистических сумм этих систем. Общие решения, включающие все члены, связанные со свободной энергией, отсутствуют, однако в книге Маклина [41] имеется расчет концентрации растворенного компонента на границе зерен, сделанный с учетом двух членов (энергии взаимодействия и конфигурационной энтропии).

Основные допущения простейшей физически реальной модели таковы: 1) число атомных позиций, относящихся к области границы, постоянно; 2) энергия адсорбции атомов примеси границей  $E_a$  не зависит от концентрации этих атомов; 3) все изменения энтропии (помимо энтропии смешения), связанные с перемещением атомов примеси из решетки зерна в область границы ( $S_a$ ) одинаковы для всех позиций, в которых происходит адсорбция, и для всех концентраций примеси.

При этих допущениях проблема расчета изменения концентрации примесей на границе, по существу, сводится к выводу распределения Ферми—Дирака [227], в котором вместо энергии Ферми используется величина  $kT \ln[C_0/(1 - C_0)]$  (здесь  $C_0$  — концентрация примеси в матрице,  $T$  — абсолютная температура). Получаемое распределение имеет вид [41, 228]

$$C_b = C_0 \frac{\exp(F_a/kT)}{1 + [(1 - C_0)/C_0] \exp(F_a/kT)}, \quad (12)$$

где  $C_b$  — концентрация растворенного компонента на границе, а  $F_a = E_a - TS_a$ .

При  $C_0 \ll 1$  и  $|F_a| \ll kT$  уравнение (12) дает

$$C_b = C_0 \exp(F_a/kT). \quad (12a)$$

Если  $TS_a \ll F_a$ , то  $E_a$  можно рассчитать исходя из наблюдаемой концентрационной зависимости энергии межзеренной границы; Хондрос [186] получил этим путем значение  $E_a = 16$  ккал/г·атом, используя свои данные по сегрегации фосфора на границах зерен в  $\delta$ -Fe. Если мы примем, что  $E_a$  не зависит от температуры, так что фосфор будет сильно адсорбироваться на границах зерен и в  $\alpha$ -Fe, тогда получим, например, в случае разбавленных растворов P при  $T = 550^\circ \text{C}$   $C_b \sim 10^4 C_0$ . (Поскольку  $C_b$  рассчитывается на основе континуального подхода, это значение соот-

ветствует концентрации примеси в геометрическом центре области границы. Если мы рассматриваем границу как пластину конечной толщины  $2t$ , действительная концентрация примеси в области границы будет равна среднему значению концентрации, причем усреднение производится по области границы от центра до расстояния  $t$  от центра.) Высокое значение концентрации примеси на границе (равное  $\sim 10^4 C_0$ ) находится в грубом согласии с результатами автографических исследований. Инман и др. [180] получили для  $E_a$  приблизительно такое же значение из измерений энергии межзеренных границ в системе Cu — Sb. Уинтер и Вейниг [229] исследовали затухание колебаний на границах зерен и получили для энергии связи между атомами Zr и межзеренной границей значение, равное  $69 \pm 1$  ккал/г·атом. Эти результаты соответствуют усреднению по множеству границ, так что мы не можем сделать каких-либо более или менее надежных выводов о том, меняется ли и как меняется  $E_a$  с изменением структуры границы. Однако измерения энергии межзеренных границ в кристаллах твердых растворов (гл. 2), исследование подвижности границ (гл. 6) и результаты, упоминаемые в данном разделе, говорят о том, что  $E_a$ , видимо, зависит от структуры границы и для полукогерентных и когерентных границ имеет более низкие значения, чем для некогерентных.

Было сделано несколько попыток оценить энергию взаимодействия между межзеренной границей и растворенным компонентом теоретически. Уэбб [230] и Фридель [231] рассматривали границы как состоящие из рядов простых дислокаций. В обоих расчетах авторы пренебрегали сегрегацией в области ядер дислокаций. Они считали, что процесс сегрегации примеси на межзеренной границе можно в первом приближении рассматривать как сегрегацию в деформированной, но в остальных отношениях совершенной решетке в окрестности дислокационной стенки. Основная идея обоих расчетов заключается в том, что атомы растворенного компонента имеют размеры, превышающие размер той кристаллографической позиции, которую они занимают в решетке растворителя, и потому должны входить предпочтительно в те позиции в решетке, которые уже расширены. Для маленьких атомов должно быть верно обратное: они легче должны входить в сжатые области решетки растворителя. Следовательно, в кристалле с искаженной решеткой концентрация примеси меняется от места к месту [232]. Необходимо отметить, что с сегрегацией подобного рода связаны быстро убывающие с расстоянием искажения решетки в «ядре» границы или вблизи него. Значительная доля общего количества сегрегировавшей примеси, как полагают, распределяется в решетке кристаллов вблизи границы. Эта сегрегация может быть обусловлена действующими механическими напряжениями, как указывалось в гл. 1. Флуктуации концентрации примеси в ядре границы, обусловленные рассмотренным выше эффектом, могут быть довольно ве-

лики ввиду большой величины той энергии, которая необходима для того, чтобы расширить или сжать решетку кристалла (например, для расширения решетки на 10% требуется энергия порядка 15 ккал/г·атом, если модуль упругости равен  $\sim 20\,000$  кгс/мм<sup>2</sup>; соответственно в твердых растворах компонентов с различными по размеру атомами запасается высокая энергия деформации). Поскольку эта энергия деформации может уменьшаться в результате перехода атомов примесей в те области, в которых решетка уже искажена, этот фактор обеспечивает значительную движущую силу для процесса сегрегации. Стенку краевых дислокаций можно представить в виде периодического поля сжатий и расширений; следовательно, она будет вызывать сегрегацию. Чтобы рассчитать этот эффект, Уэбб [230] использовал континуальную модель дислокаций, впервые примененную Коттреллом [233] и позднее расширенную Билби [234]. Расчет Уэбба показывает, что на границе может образоваться «атмосфера» из избыточных атомов растворенного компонента. Облако таких атомов проявляет свойство насыщения, причем эффект этот характеризуется отчетливой температурной зависимостью. Показано, что во многих случаях даже чрезвычайно малой концентрации примеси ( $\sim 10^{-4}\%$ ) бывает достаточно для насыщения всех границ. Максимальная величина энергии взаимодействия  $E_0$  между атомом примеси и границей соответствует энергии взаимодействия атома, расположенного в узле, находящемся в непосредственной близости от оси дислокации. В случае стенки краевых дислокаций [230]

$$E_0 = 4Gb\epsilon r^2, \quad (13)$$

где  $G$  — модуль сдвига,  $b$  — вектор Бюргера,  $\epsilon$  — разность радиусов атомов растворенного компонента и растворителя,  $r$  — радиус атомов вещества-растворителя. Как уже указывалось, расчет Уэбба ограничен случаем стенки краевых дислокаций. Однако его можно применить в качестве первого приближения и для расчета большеугловых границ. Согласно последним моделям структуры межзеренных границ (гл. 1), поле деформаций на границе двух зерен, ориентационное соотношение между которыми близко к «особому», характеризующемуся высокой плотностью узлов в возможной решетке совпадения, вдали от границы может быть представлено как обусловленное плоским скоплением дислокаций. Следовательно, поле «дальнодействующих» взаимодействий подобной «почти полукогерентной» большеугловой границы может быть приблизительно таким же, как и в случае дислокационной стенки. Как указывалось в гл. 1, деформация в окрестности границы зависит не только от ориентационного соотношения между зернами, но также от ориентации самой границы. Наименьшая деформация ожидается для границ, расположенных симметрично относительно решеток обоих зерен. Следовательно, можно думать,

что и степень сегрегации будет наименьшей на симметричных границах и слегка повышенной на асимметричных.

Маклин [41] рассчитал энергию взаимодействия между межзеренной границей и атомами растворенного компонента, исходя из предположения, что энергия искажения, обусловленного внедрением атома примеси на границе, мала и, следовательно, практически вся энергия искажения, которая должна быть затрачена на аккомодацию атомов примеси во внутренних областях зерна, при сегрегации примеси на границе оказывается сбереженной; энергия взаимодействия приблизительно равна энергии искажения решетки вокруг каждого атома примеси. Эта энергия рассчитывалась на основе теории упругости по уравнению для энергии искажения, обусловленного небольшой сферой радиусом  $r(1 + \epsilon)$ , помещенной в сферическую дырку радиусом  $r$  в бесконечной изотропной матрице. Эта энергия взаимодействия в приближении линейной теории упругости равна [235]

$$E = \frac{18GKV\epsilon^2}{3K + 4G}, \quad (14)$$

где  $G$  — модуль сдвига,  $V$  — объем частицы,  $K$  — объемный модуль упругости матрицы.

Как указывалось Маклином [41], если использовать атомные радиусы чистых элементов, уравнение (14) дает неоправданно завышенные результаты. Более хорошие результаты можно получить, используя «кажущиеся» атомные радиусы, определяемые из графиков концентрационной зависимости периодов решетки твердых растворов экстраполяцией до 100% растворенного компонента. Например, рассчитанная таким образом энергия взаимодействия для системы Cu — Sb ( $\epsilon = 0,194$ ,  $K = 4,1 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $r = 1,53$  Å) равна 8,8 ккал/г·атом, тогда как из экспериментальных данных [180] получается значение около 16 ккал/г·атом.

Взаимодействие межзеренных границ с атомами большего и меньшего размера было наглядно продемонстрировано на пузырьковой модели Брэггом и Наем [236]. Они обнаружили, что, когда имелись пузырьки большего или меньшего размера (чужие пузырьки, нарушающие правильную укладку «атомов» в «пузырьковой решетке»), значительная доля их располагалась на границах. Эти пузырьки не диффундировали к границе, так как в пузырьковой модели диффузия не происходит. Корректного воспроизведения эффекта упругого взаимодействия между «пузырьковой границей» и отдельным пузырьком большего или меньшего (по сравнению со средним) размера нельзя было добиться, даже если для искусственной стимуляции диффузии сильно трясти рамку с пузырьками. Тем не менее взаимодействие между примесными атомами и границей можно качественно продемонстрировать с помощью этой модели, заставив мигрировать в «пузырьковой решетке» саму грани-

цу, пока она не «заметет» чужие пузырьки. Тогда станет видно, что большие пузырьки соберутся на границе в месте расположения больших пустот, а маленькие займут пустоты меньшего размера.

Более или менее детальная модель распределения примесных атомов различного размера в области межзеренной границы была предложена Уинтером и Вейнигом [229]. Исходя из результатов измерений внутреннего трения в двойных сплавах на основе меди [239] и титана [229], они предположили, что взаимодействие между межзеренными границами и примесными атомами имеет преимущественно упругий характер. В особом случае, когда атомы растворителя и растворенного компонента имеют одинаковый размер, взаимодействия между примесными атомами и границей не ожидается. Это действительно наблюдалось, например, в системе Cu — Ni [239]. В то же время было обнаружено, что примесные атомы как меньшего, так и большего размера сегрегируют на границе, т. е. граница является для них областью пониженной энергии. Это означает, что в межзеренной границе имеются пустоты как большего, так и меньшего размера и что атомы большего размера будут входить в первые, а меньшего — во вторые. Следовательно, при низких концентрациях примесей атомы меньшего и большего размера не будут конкурировать друг с другом в борьбе за одни и те же места в границе и в принципе должна быть осуществима сопутствующая адсорбция примесей обоих типов. Если это верно, тогда в случае тройных сплавов в спектре внутреннего трения должны наблюдаться особенности, обусловленные суперпозицией эффектов, вызываемых адсорбцией обоого типа. Это действительно наблюдалось в сплавах Ti — Al — Zn, Ti — Al — V и Ti — V — Zn.

Хотя доминирующим взаимодействием между границей и примесными атомами во многих случаях может быть именно упругое взаимодействие, экспериментальные результаты [240, 241] свидетельствуют, что в некоторых сплавах более важную роль играют электронные факторы. Теория этого вопроса пока отсутствует. Один из возможных путей расчета указывается Зеегером и Шоттки [116]. Они пытались оценить энергию межзеренной границы, исходя из перераспределения электронов проводимости (свободных электронов) в области границы. Это перераспределение необходимо для экранирования смещенного положительного заряда (положительных ионов) в области границы. Возрастание энергии газа свободных электронов, обусловленное этим перераспределением, они и приравнивали к энергии межзеренной границы (гл. 2).

Несколько иной подход к проблеме электронного взаимодействия между границей и примесными атомами был предложен Архаровым и др. [242]. Электронная структура металла представляется ими в первом приближении как газ свободных электронов. Известно, что в случае твердого раствора в результате

взаимодействия между электронными оболочками атомов растворителя и примеси вблизи примесных атомов может возникать локальное перераспределение электронного заряда («экранизация»). Процесс экранизации можно описывать как увеличение эффективного атомного радиуса атомов примеси. Эффект экранизации наблюдался, например, в разбавленных твердых растворах [243] по изменению электрического сопротивления [244] и парамагнитной восприимчивости [245, 246].

«Эффективный» радиус  $r_0$  экранированных примесных атомов можно приближенно рассчитать на основании экспериментальных данных по парамагнитной восприимчивости [246]. Исходя из модели «эффективного» радиуса, Архаров и др. [242] предположили, что число атомов, сегрегировавших на границе благодаря электронным эффектам, можно рассчитать в первом приближении, считая, что между границей и экранированным примесным атомом радиуса  $r_0$  имеет место чисто упругое взаимодействие. Однако при этом молчаливо допускается, что радиус  $r_0$  примесного атома остается неизменным даже в области границы, где электронная структура отлична от электронной структуры совершенной решетки. Архаров и др. [242] заявляют, что, применив уравнение Уэбба [230] к большеугловым границам и используя разумные значения радиусов  $r_0$ , они получили хорошее согласие между измеренными и расчетными энергиями взаимодействия.

Проблема сегрегации и взаимодействия примесей с мигрирующей межзеренной границей недавно получила детальное теоретическое рассмотрение. Теории, касающиеся этого вопроса, обсуждаются в гл. 6.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Westbrook J. H., *Met. Rev.*, **9**, 415 (1964).
2. Bruggeman G., Kula E. B., в книге: *Surfaces and Interfaces II*, Burke J. J., Reed N. L., Weiss V., eds., Syracuse Univ. Press., 1968, p. 455.
3. Weinberg F., *Progr. Met. Phys.*, **8**, 105 (1959); есть перевод: Вайнберг Ф., *УФМ*, **5**, 126 (1963).
4. Westbrook J. H., General Electric Report No. 69-C-374, Oct. 1969.
5. Dean G. R., Davey W. P., *Trans. ASM*, **26**, 267 (1938).
6. Cohen J. B., Hurlrich A., Jacobsen A., *Trans. ASM*, **39**, 109 (1947).
7. Coulomb P., Leymonie C., Lacombe P., *Acta Met.*, **7**, 691 (1959).
8. Архаров В. И., Ивановская С. И., Колесникова Н. М., Фофанова Т. А., *ФММ*, **2**, 57 (1956).
9. Inman M. C., Tipler H. R., *Acta Met.*, **6**, 73 (1958).
10. Schultz W. W., Symposium on Applied Radiation and Radioisotope Test Methods, Am. Soc. Test. Mat., Spec. Techn. Publ. No. 268 (1959), p. 15, Philadelphia, Pa.
11. Westbrook J. H., Wood D. L., *J. Inst. Met.*, **91**, 174 (1962, 1963).
12. Cahn J. W., Hilliard J. E., *Acta Met.*, **7**, 219 (1959).
13. Inman M. C., Tipler H. R., *Acta Met.*, **7**, 221 (1959).
14. Clifton D. F., Smith C. S., *Rev. Sci. Instr.*, **20**, 583 (1949).
15. Meyrich G., *Acta Met.*, **13**, 691 (1965).
16. Palmberg P. W., *Appl. Phys. Lett.*, **13**, 183 (1968).

17. Palmberg P. W., Rodin T. N., *J. Appl. Phys.*, **39**, 2425 (1968).
18. Harris L. A., *J. Appl. Phys.*, **39**, 1419 (1968).
19. Harris L. A., *J. Appl. Phys.*, **39**, 1428 (1968).
20. Marcus H. L., Palmberg P. W., Report of the Science Center North American Rockwell Corp., Thousand Oaks, Calif.
21. Low J. R., Stein D. F., Turkalo A. M., La Force R. P., *Trans. AIME*, **242**, 14 (1968).
22. Thomas W. R., Chalmers B., *Acta Met.*, **3**, 17 (1955).
23. Stewart M. T., Thomas W. R., Wanchope K., Winegard W. C., Chalmers B., *Phys. Rev.*, **83**, 657 (1951).
24. Thomas W. R., Winegard W. C., *Canad. J. Met.*, **15**, 26 (1952).
25. Tiller W. A., Winegard W. C., *Acta Met.*, **3**, 208 (1955).
26. Ainsle N. G., Hoffman R. E., Seybolt A. U., *Acta Met.*, **8**, 523 (1960).
27. Leymonie C., Coulomb P., Lacombe P., *Compt. Rend.*, **245**, 931 (1957).
28. Coulomb P., Leymonie C., Lacombe P., *Acta Met.*, **7**, 691 (1959).
29. Millner T., Bartha L., Prohászka J., *Z. Metallk.*, **51**, 639 (1960).
30. Millner T., Prohászka J., Horváth A., *Acta Tech., Acad. Sci. Hungaria*, **17**, 289 (1957).
31. Bartha L., Prohászka J., Millner T., Balatonfüred, 1959.
32. Jorgensen P. J., Westbrook J. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 332 (1964).
33. Weinberg F., *Trans. AIME*, **227**, 223 (1963).
34. Грузин П. Л., Мураль В. В., *ФММ*, **16** (4), 551 (1963).
35. Yukawa S., Sinnott M. J., *Trans. AIME*, **215**, 338 (1959).
36. Yukawa S., Sinnott M. J., *Trans. AIME*, **203**, 996 (1955).
37. Ward R., *Acta Met.*, **5**, 681 (1957).
38. Maroun A. T., Sheinin S. S., Rosenberg A., *Acta Met.*, **5**, 117 (1957).
39. Sheinin S. S., готовится к печати; цитируется в [3].
40. Stein D. F., *Trans. AIME*, **239**, 1721 (1967).
41. McLean D., Grain Boundaries in Metals, Oxford, Clarendon Press, 1957; есть перевод: Маклин Д., Границы зерен в металлах, Металлургияздат, М., 1960.
42. Montariol F., Albert P., Chandron G., *Compt. Rend.*, **235**, 477 (1952).
43. Coleman R. F., Perkin J. L., *Analyst*, **85**, 154 (1960).
44. Inman M. C., Quigley D., *J. Inst. Met.*, **90**, 51 (1961—1962).
45. Condit R. H., Holt J. B., Oxygen Diffusion in Grain Boundaries of MgO Crystals, Amer. Chem. Soc., Meeting of Chicago, April 1964.
46. Thompson B. A., *Trans. AIME*, **218**, 228 (1960).
47. Grange R. A., Mitchell J. B., *Trans. ASM*, **53**, 157 (1961).
48. Castaing R., Philibert J., Crussard C., *Trans. AIME*, **209**, 389 (1957).
49. Gleiter H., *Acta Met.*, **16**, 1167 (1968).
50. Gleiter H., Hornbogen E., Báro G., *Z. Metallk.*, **59**, 265 (1968).
51. Brandon D. G., Ralph B., Ranganathan S., Wald M. S., *Acta Met.*, **12**, 813 (1964).
52. Ralph B., диссертация, Cambridge University, 1964.
53. Fortes M. A., Ralph B., *Acta Met.*, **15**, 707 (1967).
54. Ryan H. F., Suiter J. W., *Trans. AIME*, **233**, 2019 (1965).
55. Illingworth R., *Phil. Mag.*, **6**, 25 (1961).
56. Van der Vorst W., Dekeyser W., *Phil. Mag.*, **1**, 882 (1956).
57. Holt D. B., Alfrey G. F., Wiggins C. S., *Nature*, **181**, 109 (1958).
58. Alfrey G. F., Wiggins C. S., *Solid St. Phys. in Electro and Telecommun.*, **2**, 747 (1960).
59. Wiggins C. S., диссертация, University of Birmingham, 1960.
60. Cundy S. L., Metherall A. J. F., Whelan M. J., *Proc. Roy. Soc.*, **A307**, 267 (1968).
61. Mollenstedt G., *Optik*, **5**, 499 (1949).
62. Braun I., Frank F. C., Meyrick G., *Phil. Mag.*, **3**, 1312 (1958).
63. Barcelo C., Kittel P., Rodriguez G., *Revista del IDIEM*, **5**, 13 (1966).
64. Mykura H., *Phil. Mag.*, **4**, 907 (1959).

65. Trotter J., McLean D., Lewis J. B., Applications of the Electron Microscope, Monogr. and Rep. Series No. 8, Inst. of Metals, 1950.
66. Williams E. W., O'Neill H., *J. Iron Steel Inst.*, **177**, 224 (1954).
67. Samuel P., Quarrel A. G., *J. Iron Steel Inst.*, **182**, 20 (1956).
68. Hultgren A., Herrmander B., *Trans. AIME*, **172**, 493 (1947).
69. Phillips V. A., *Acta Met.*, **11**, 1139 (1963).
70. Adair A. M., Hook R. E., McGanghey R. L., *Trans. AIME*, **236**, 174 (1966).
71. Schonfield T. H., Cuckow F. W., *J. Inst. Met.*, **73**, 377 (1947).
72. Samuels L. E., *J. Inst. Met.*, **76**, 91 (1949).
73. McLean D., *J. Inst. Met.*, **81**, 121 (1952).
74. McLean D., *J. Inst. Met.*, **73**, 791 (1947).
75. Perryman E. C. W., *J. Metals*, **5**, 906 (1953).
76. Samuels L. E., *J. Inst. Met.*, **82**, 227 (1954).
77. Woodfine B. C., *J. Iron Steel Inst.*, **173**, 240 (1953).
78. McLean D., *J. Iron Steel Inst.*, **174**, 360 (1953).
79. Boos J. Y., Goux C., *Compt. Rend.*, **C276**, 554 (1968).
80. Goux C., *Compt. Rend.*, **249**, 2557 (1959).
81. Goux C., *Rev. Met.*, **58**, 661 (1961).
82. Goux C., *Rev. Met.*, **58**, 769 (1961).
83. Arora O. P., Metzger M., *Trans. AIME*, **236**, 1205 (1966).
84. Lacombe P., Yannaquis N., *Rev. Met.*, **45**, 58 (1948).
85. Goux C., Montuelle J., CEA Saclay 4<sup>eme</sup> Colloque de Metallurgy, Prop. des Joints de Grains, 1961, p. 149.
86. Aust K. T., Armijo J. S., Westbrook J. H., *Trans. ASM*, **59**, 544 (1966).
87. Streicher M. A., *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 161 (1959).
88. Corion H., Hure J., Plaute G., *Electrochem. Acta*, **5**, 105 (1961).
89. Aust K. T., Armijo J. S., Koch E. F., Westbrook J. H., *Trans. ASM*, **60**, 360 (1967).
90. Aust K. T., Armijo J. S., Koch E. F., Westbrook J. H., *Trans. ASM*, **61**, 270 (1968).
91. Armijo J. S., *Corrosion*, **21**, 235 (1965).
92. Armijo J. S., Aust K. T., Westbrook J. H., неопубликованные данные; цитируются в книге: Surfaces and Interfaces I, p. 435, Syracuse Univ. Press., 1966.
93. Межкристаллитная коррозия и коррозия металлов в напряженном состоянии, сб. работ под ред. Левина И. А., Машгиз, М., 1960.
94. Weinberg F., *Trans. AIME*, **227**, 276 (1963).
95. Beingsner C. J., Niessen P., Winegard W. C., *Trans. AIME*, **236**, 1374 (1966).
96. Kirk D., Cockroft M. G., *J. Inst. Met.*, **88**, 320 (1959—1960).
97. Phillips W. L., *J. Inst. Metals*, **92**, 94 (1963—1964).
98. Hook R. E., Garrett H. J., Adair A. M., *Trans. AIME*, **227**, 145 (1963).
99. Dix E. H., *Trans. AIME*, **137**, 11 (1940).
100. Read T. A., Reed J. B., Rosenthal H., AIME Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, 1945, p. 90.
101. Westbrook J. H., Seybolt A. U., Peat A. J., *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 888 (1964).
102. Pearson W. B., Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, London, 1958.
103. Phillips A., Brick R. M., *J. Frankl. Inst.*, **215**, 557 (1933).
104. Архаров В. И., см. [93], стр. 3.
105. Архаров В. И., Скорняков Н. Н., *ДАН СССР*, **89**, 841 (1953).
106. Архаров В. И., Скорняков Н. Н., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 16, 75 (1955).
107. Архаров В. И., Вангенгейм С. Д., *ФММ*, **4**(3), 439, 447 (1957).
108. Архаров В. И., Вангенгейм С. Д., Ключева И. Б., *ФММ*, **7**(3), 457 (1959).
109. Westbrook J. H., *Trans. ASM*, **57**, 561 (1964).
110. Панин В. Я., Зенкова Э. К., Фадин В. П., *ФММ*, **13**, 86 (1962).

111. Архаров В. И., Борисов Б. С., Вангенгейм С. Д., *ФММ*, 10(3), 367 (1960).
112. Архаров В. И., Борисов Б. С., Вангенгейм С. Д., *ФММ*, 11(3), 388 (1961).
113. Архаров В. И., Гольдштейн Т. Ю., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 11, 81 (1950).
114. Архаров В. И., Герасимов А. Ф., Грузин П. Л., *ФММ*, 2, 294 (1956).
115. Архаров В. И., Варской Б. Н., Скорняков Н. Н., *Докл. АН СССР*, 89, 1003 (1953).
116. Seeger A., Schottky G., *Acta Met.*, 7, 495 (1959).
117. Blewett T. H., Colman R. R., Redman J. K., *Phys. Rev.*, 93, 891 (1954).
118. Pearson W. B., *Phil. Mag.*, 45, 1087 (1954).
119. MacDonald D. K. C., *Handbuch der Physik.*, 14, 137 (1956).
120. Taylor W. E., Odell N. H., Fan H. Y., *Phys. Rev.*, 88, 867 (1952).
121. Mackintosh I. M., *J. Electronics.*, 1, 554 (1956).
122. Tweet A. G., *Phys. Rev.*, 96, 828 (1954).
123. Tweet A. G., *Phys. Rev.*, 99, 1182 (1955).
124. Haaijman P. W., Dam R. W., Klasens H. A., неопубликованные данные; цитируются в [1] (сноска [160]).
125. Goodman G., *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 48 (1963).
126. Thornton P. R., *Solid State Electronics*, 6, 677 (1963).
127. Müller R. K., 18th Annual Comp. on Phys. Electronics Boston, Mass., 1958 (Massachusetts, Inst. of Technology), p. 29.
128. Müller R. K., *J. Appl. Phys.*, 30, 1004 (1959).
129. Müller R. K., *J. Appl. Phys.*, 30, 546 (1959).
130. Figielski T., *Acta Phys. Polon.*, 19, 607 (1960).
131. Hamakawa Y., Yamaguchi J., *Japan, J. Appl. Phys.*, 1(6), 334 (1962).
132. Gobrecht H., Tausend A., Schmidt H., *Z. Phys.*, 14, 453 (1962).
133. Landwehr G., Handler H., *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 891 (1962).
134. Kimata M., Ozaki H., Mitamura S., *J. Appl. Phys., Japan*, 3, 803 (1964).
135. De Nobel T., *Philips Res. Repts.* 14, 361 (1959).
136. Lang R. G., Kren J. G., Patrick W. J., *J. Electrochem. Soc.*, 110, 407 (1963).
137. Ljungren B. O. W. L., *J. Iron Steel Inst.*, 141, 341 (1940).
138. O'Neill H., *Carn. Schol. Mem. Iron Steel Inst.*, 17, 109 (1928).
139. O'Neill H., *Acta Pet.*, 4, 211 (1956).
140. Eborall R., Lack M., Phillips V. A., *Bull. Inst. Metals*, 1, 58 (1952).
141. Westbrook J. H., Wood D. L., *Nature*, 192, 1280 (1961).
142. Seybolt A. U., Westbrook J. H., *Acta Met.*, 12, 449 (1964).
143. Seybolt A. U., Westbrook J. H., *Plansee Proc.*, 1964.
144. Westbrook J. H., Aust K. T., *Acta Met.*, 11, 1151 (1963).
145. Ainsle N. G., Phillips V. A., Turnbull D., *Acta Met.*, 8, 528 (1960).
146. Phillips V. A., неопубликованные данные; цитируются в [1] (сноска [101]).
147. Sjadahl L. J., Westbrook J. H., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 478 (1965).
148. Aust K. T., Hannemann R. E., Niessen P., Westbrook J. H., *Acta Met.*, 16, 291 (1968).
149. Meyers C. L., Onoda G. Y., *Trans. AIME*, 233, 2020 (1965).
150. Harworth C. W., Braunovic M., Weiner R. T., *Met. Sci. J.*, 2, 67 (1968).
151. Westbrook J. H., Orpinsky A. J., неопубликованные данные; цитируются в [1] (сноска [121]).
152. Seybolt A. U., Westbrook J. H., неопубликованные данные; цитируются в [1] (сноска [123]).
153. Aust K. T., *Surfaces and Interfaces II*, Syracuse Univ. Press., 1968, p. 235.
154. Westbrook J. H., Wood D. L., *J. Inst. Met.*, 91, 174 (1963).
155. Turner P. A., Pascol R. T., Newley C. W. A., *J. Mat. Sci.*, 1, 113 (1966).
156. Seybolt A. U., Westbrook J. H., *J. Met. Sci.*, 2, 196 (1967).
157. Turner P. A., Pascoe R. T., Newley C. W. A., *J. Met. Sci.*, 2, 197 (1967).
158. Voce E., Hallows H. P. C., *J. Inst. Met.*, 73, 323 (1947).

159. Smith C. S., *Trans. AIME*, 175, 15 (1948).
160. Spencer C. W., Rummel R. A., Rhines F. N., *Trans. AIME*, 209, 793 (1957).
161. McLean D., *J. Inst. Met.*, 81, 121 (1952—1953).
162. Hopkin L. M. T., *J. Inst. Met.*, 84, 102 (1955).
163. Архаров В. И., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 8, 54 (1946).
164. Perryman E. C. W., *Trans. AIME*, 197, 906 (1953).
165. Eborall R., *Creep and Fracture of Metals at High Temperatures*, H. M. S. O., London, 1956, p. 229.
166. Perryman E. C. W., *J. Inst. Met.*, 83, 369 (1954—1955).
167. Harper S., *J. Inst. Met.*, 85, 415 (1956—1957).
168. Bailey A. R., McDonald R., Samuels L. E., *J. Inst. Met.*, 85, 25 (1956/57).
169. Phillips V. A., Swain A. J., Eborall R., *J. Inst. Met.*, 81, 625 (1952—1953).
170. Ransley C. E., Talbot D. E. J., *J. Inst. Met.*, 88, 150 (1959—1960).
171. Low J., *Fracture of Eng. Mat.*, ASM, Ohio, 1964, p. 127.
172. Woodfine B. C., *J. Iron Steel Inst.*, 173, 229 (1953).
173. McMahon C. J., *ASTM STP*, 407, 1968.
174. McLean D., Northcott L., *J. Iron Steel Inst.*, 158, 169 (1948).
175. Spretnok J. W., Speiser R., *Trans. ASM*, 43, 734 (1951).
176. Hopkins B. E., Tipler H. R., *J. Iron Steel Inst.*, 177, 110 (1954).
177. Low J. R., Feustel R. G., *Acta Met.*, 1, 185 (1953).
178. Rees W. P., Hopkins B. E., *J. Iron Steel Inst.*, 172, 403 (1952).
179. Архаров В. И., Ивановская С. И., Колесникова Н. М., Фофанова Т. А., *ФММ*, 2(1), 57 (1956).
180. Inman M. C., McLean D., Tipler H. R., *Proc. Roy. Soc.*, A273, 538 (1963).
181. Hopkins B. E., Tipler H. R., *J. Iron Steel Inst.*, 188, 218 (1958).
182. Steven W., Balajiva K., *J. Iron Steel Inst.*, 193, 141 (1959).
183. Белякова А. Ф., Пансов И. В., Кряковский Ю. В., Татаринцев В. Я., *Изв. вузов, Черная металлургия*, 1965, № 9, стр. 163.
184. Trotter J., McLean D., Clewis J. B., *Monograph and Report Series No. 8*, Inst. of Metals, London, 1950.
185. Williams E. W., O'Neill H., *J. Iron Steel Inst.*, 177, 224 (1954).
186. Hondros E. D., *Proc. Roy. Soc.*, A286, 479 (1965).
187. Rostaino P. A., McMahon C. J., *Trans. ASM*, 60, 699 (1967).
188. Meyers C. L., Onoda G. Y., Levy A. V., Kotfila R. J., *Trans. AIME*, 233, 720 (1965).
189. Atkinson R. H., WADD TR-60-37, May 1960.
190. Stevens J. R., NASA TN-D-1581, April 1963.
191. Allen B. C., Maykuth J. D., Jaffe R. I., AFSWS TR-60-6, Dec. 1969.
192. Архаров В. И., Вангенгейм С. Д., Ключева И. Б., *ФММ*, 7(3), 476 (1959).
193. Архаров В. И., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 8, 54 (1946).
194. McLean D., *Propriétés des Joints de Grains* (4<sup>e</sup> Colloque de Metallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay), Paris, 1961, p. 85.
195. Griffith A. A., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A221, 163 (1920).
196. Brehm W. F., Gregg J. L., Li C. Y., *Trans. AIME*, 242, 1205 (1968).
197. Bishop G. H., *Trans. AIME*, 242, 1343 (1968).
198. Murray G. T., Machlin E. S., *J. Inst. Met.*, 93, 274 (1964—1965).
199. Hendrickson A. A., Machlin E. S., *Trans. AIME*, 209, 1035 (1954).
200. Gleiter H., *Ordered Alloys Proc. 3rd Bottom Landing Conf.*, Sept. 1969, Kear B. H., Siems C. T., eds., Stoloff N. S., Westbrook J. H., Claitor Publ. Division, 1970, p. 375.
201. Kochler J. S., Seitz F., *J. Appl. Mech.*, 14A, 217 (1947).
202. Marchinkowski M. J., *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, Interscience, N. Y., 1963, p. 333.
203. Hirth J. P., Lothe J., *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1968, p. 293; есть перевод: Хирт Дж., Лоте И., Теория дислокаций, Атомиздат, М., 1972.
204. Weins M., Gleiter H., Chalmers B., *J. Appl. Phys.* 42, 2639 (1971).

205. Bassett G. A., *Phil. Mag.*, **3**, 1042 (1958).  
 206. Bassett G. A., *Vierter Internat. Kongr. für Elektr. Mikroskop.*, Bd. 1, Springer Verlag, Berlin, 1958, S. 512.  
 207. Asunmaa S., Tinner N. A., *Trans. AIME*, **230**, 1507 (1964).  
 208. Guggenheim E. A., *Modern Thermodynamics*, London, 1933, p. 25; есть перевод: Гуггенхейм Э. А., *Современная термодинамика*, изложенная по методу Гиббса, Госхимиздат, Л.—М., 1941.  
 209. Gibbs J. W., *The Scientific Papers of Willard Gibbs*, Longmans, Green and Co., London, 1906.  
 210. Guggenheim E. A., *Trans. Far. Soc.*, **36**, 397 (1940).  
 211. Guard R. W., Fine M., *Trans. AIME*, **233**, 1383 (1965).  
 212. Suzuki H., *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **A4**, 452 (1952).  
 213. Suzuki H., *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, John Wiley, N. Y., 1957, p. 361.  
 214. Suzuki H., *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 322 (1962).  
 215. Flinn P. A., *Acta Met.*, **6**, 631 (1958).  
 216. Flinn P. A., *Strength Mech. in Solids*, ASM, Cleveland, 1960, p. 17.  
 217. Dorn J. E., *Acta Met.*, **11**, 218 (1963).  
 218. De Wit R., Howard R. E., *Acta Met.*, **13**, 655 (1965).  
 219. Ericsson T., *Acta Met.*, **14**, 1073 (1966).  
 220. Hendrickson A. A., *Acta Met.*, **10**, 900 (1962).  
 221. Ono S., *Mem. Fac. Eng., Kyushu Univ.*, **10**, 195 (1947).  
 222. Hillert M., *Acta Met.*, **9**, 525 (1961).  
 223. Cahn J. W., Hilliard J. E., *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958).  
 224. Meijring J. L., *Acta Met.*, **14**, 251 (1966).  
 225. Bloch F., *Z. Physik*, **74**, 295 (1932).  
 226. Mitsui T., Furuichi J., *Phys. Rev.*, **90**, 193 (1953).  
 227. Shewmon P., *Recrystallization Grain Growth and Textures*, ASM, Metals Park, Ohio, 1966, p. 165.  
 228. Lücke K., Stüwe H. P., *Recovery and Recrystallization of Metals*, ed. Himmel L., ASM, Metal Park, Ohio, 1963, p. 171.  
 229. Winter J. W., Weinig S., *Trans. AIME*, **215**, 74 (1959).  
 230. Webb W. W., *Acta Met.*, **5**, 89 (1957).  
 231. Friedel J., *Propriétés des Joints de Grains (4<sup>e</sup> Colloque de Metallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay)*, Paris, 1961, p. 95.  
 232. Горский В. С., *Phys. Z. Sowjet*, **8**, 475 (1935).  
 233. Cottrell A. H., *Report at Conf. on Strength of Solids, Proc. Phys. Soc.*, **A61**, 30 (1948).  
 234. Bilby B. A., *Proc. Phys. Soc.*, **A63**, 191 (1950).  
 235. Nabarro F. R. N., *Proc. Phys. Soc.*, **52**, 90 (1940).  
 236. Bragg W. L., Nye J. F., *Proc. Roy. Soc.*, **190**, 474 (1947).  
 237. Metzger M., Intrater J., *Trans. AIME*, **197**, 821 (1953).  
 238. Sainford G., Mouturat P., Pepin P., Petit J., Cabane G., Salasse M., *Mem. Sci. Rev. Mit.*, **60**, 125 (1963).  
 239. Rotherham L., Pearson S., *J. Metals*, **8**, 881 (1956).  
 240. Lücke K., Detert K., *Acta Met.*, **5**, 628 (1957).  
 241. Smart J. S., Smith C. S., *Trans. AIME*, **147**, 42 (1942).  
 242. Архаров В. И., Борисов В. Т., Вангенгейм С. Д., Талуц Г. Г., *ФММ*, **8(5)**, 792 (1959).  
 243. Lazarus D., *Phys. Rev.*, **93**, 973 (1954).  
 244. Blatt F., *Phys. Rev.*, **108**, 285 (1957).  
 245. Henry W. G., Rogers J. L., *Phil. Mag.*, **1**, 237 (1956).  
 246. Vogt E., Friedwohl H., *Ann. der Phys.*, **17**, 281 (1956).  
 247. Low J. R., Feustel R. G., *Acta Met.*, **1**, 185 (1953).  
 248. Westbrook J. H., Wood D. L., *неопубликованные данные; цитируются в [1]*.  
 249. Westbrook J. H., *General Electric Research Lab. Report 61-RL-2833M 250\**.  
 Ewing R. H., *Acta Met.*, **19**, 1359 (1971).

## ДИФФУЗИЯ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

## 4.1. Экспериментальные методы

Принято считать, что, как правило, в металлах диффузия по границам зерен происходит быстрее, чем в совершенной решетке. Самая ранняя литература по этому вопросу была рассмотрена Меллом [1]. Исчерпывающие обзоры более поздних работ по диффузии вдоль межзеренных границ были опубликованы Амелинском и Декейзером [2], Шьюмоном [3], Леклером [4], Маклином [5] и Вейнбергом [6].

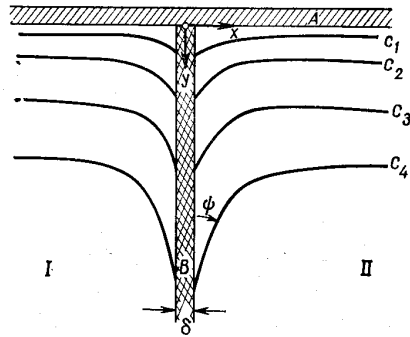
Первая проблема, с которой приходится иметь дело при рассмотрении диффузии по границам зерен, это измерение коэффициента пограничной диффузии  $D$ . Поскольку межзеренные границы не могут существовать иначе, чем в виде областей, заключенных между двумя кристаллами, ясно, что коэффициент пограничной диффузии нельзя измерить на образце, состоящем только из «границы». Следовательно, необходимо найти какие-либо способы для расчета величины  $D\delta^1$  из измерений, проводимых на образцах, содержащих одну или несколько межзеренных границ.

Чтобы определить величину коэффициента пограничной диффузии, обычно проводят эксперименты следующего типа (фиг. 4.1). На поверхность бикристалла (состоящего из кристаллов I и II), в котором имеется межзеренная граница  $B$ , перпендикулярная поверхности, осаждается слой диффундирующего материала  $A$ . После диффузионного отжига распределение концентраций диффузанта в образце обычно имеет вид, показанный на фиг. 4.1. Для определения коэффициентов диффузии по границам зерен используются измерения четырех типов: 1) измерения глубины проникновения: измеряется расстояние  $y$  вдоль границы, на котором концентрация диффундирующего вещества достигает определенного значения (например,  $c_3$ ); 2) измерения углов: измеряется угол  $\psi$  между границей и линией, касательной к изоконцентрационному контуру; 3) кинетические измерения: фиксируется скорость продвижения вершины изоконцентрационного контура в функции угла  $\psi$  [7]; 4) методы послыного анализа: измеряется общее количество диффу-

<sup>1</sup>  $\delta$  — «толщина» границы. Как будет показано ниже, все до сих пор предложенные методы экспериментального исследования пограничной диффузии позволяют измерять только величину  $D\delta$ . Непосредственное измерение  $D$  в настоящее время невозможно.

занта в ряде тонких слоев, параллельных поверхности образца. Для снятия слоев можно использовать механические или химические методы. Недавно были разработаны химические методы [8], которые позволяют удалять слои толщиной 100 Å и меньше. Методика удаления чрезвычайно тонких слоев имеет очень важное значение, так как она позволяет проводить измерения при температурах, при которых доминирующим процессом является диффузия по границам зерен.

Величину диффузионной проницаемости межзеренных границ нельзя получить непосредственно из результатов этих измерений.



Фиг. 4.1. Линии постоянной концентрации ( $c_1, c_2, c_3, c_4$ ), соответствующие различной продолжительности процесса диффузии. Характерная форма линий обусловлена различной величиной коэффициентов диффузии в области границы  $B$  и в объеме кристаллов  $I$  и  $II$ .

Чтобы определить коэффициент пограничной диффузии, необходимо вывести соотношение между наблюдаемым распределением концентраций и диффузионной проницаемостью границы. Все до сих пор предложенные соотношения основываются на непрерывном приближении, и трудности, связанные с их применением, носят главным образом математический характер. Мы обсудим поэтому только основные принципы различных решений, читателей же, интересующихся деталями расчетов, отсылаем к оригинальным работам. Подробное рассмотрение этих вопросов (в том числе и сравнение различных расчетов) дается в обзором и книгах Леклэра [9], Манери и Милфорда [10], Лемонье и Лакомба [11].

Во всех математических теориях пограничной диффузии [12—18] межзеренная граница рассматривается как однородная изотропная пластина толщиной  $\delta$ , внутри которой диффузия происходит согласно законам Фика. Далее принимается, что матрица имеет бесконечную протяженность и что начальная концентрация диффундирующего материала в теле матрицы равна нулю. Поперечными

изменениями (в направлении  $x$ ) концентрации в пластине (границе) пренебрегают и принимают, что коэффициент диффузии  $D$  в области границы выше коэффициента диффузии  $D'$  в решетке зерен по обе стороны от границы. Тогда проблема сводится к решению уравнений Фика для границы и для зерен при следующих граничных условиях: 1) изменение состава при переходе от границы к матрице происходит непрерывно и 2) концентрация на поверхности образца известна. За исключением Сузуоки [18], все авторы принимали граничное условие  $c = c_0$  при  $t \geq 0$  и  $y = 0$ . Это означает, что слой диффузанта осажден на поверхности и что происходит очень быстрая поверхностная диффузия. Тогда распределение концентраций  $c(x, y, t)$  в образце, имеющем границу, перпендикулярную поверхности, приближенно дается выражением [12]

$$c(x, y, t) = c_0 \exp\left(-\pi^{-1/4} \eta \beta^{-1/2}\right) \operatorname{erfc} \frac{1}{2} \xi, \quad (1)$$

а средняя концентрация  $\bar{c}$  в плоскости  $y = \text{const}$  — выражением

$$\bar{c} \sim \exp\left(-\pi^{-1/4} \eta \beta^{-1/2}\right). \quad (2)$$

В этих выражениях безразмерные параметры  $\eta$ ,  $\xi$  и  $\beta$  имеют вид

$$\eta = \frac{y}{(D't)^{1/2}}, \quad \xi = \frac{x - \frac{1}{2}\delta}{(D't)^{1/2}}, \quad \beta = \frac{D}{D'} \frac{1}{(D't)^{1/2}},$$

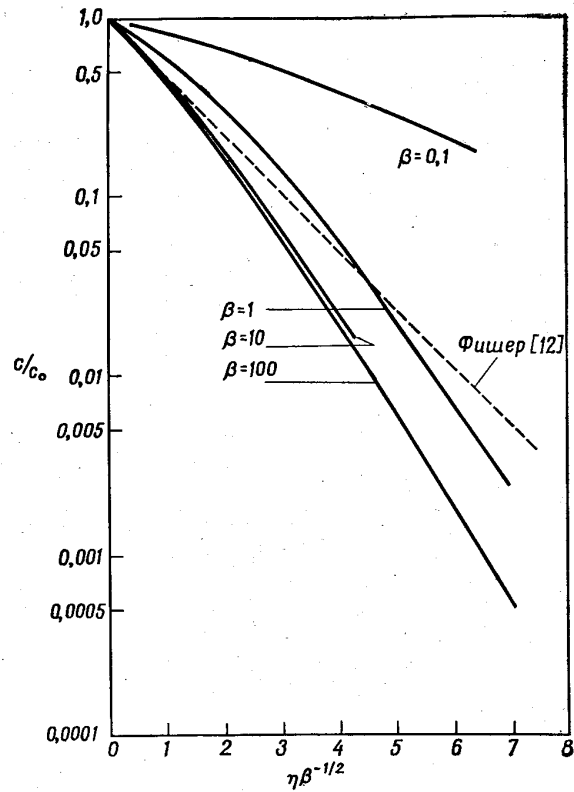
где  $x$  и  $y$  — координаты (фиг. 4.1);  $t$  — время;  $\delta$  — толщина области межзеренной границы;  $D'$  и  $D$  — коэффициенты диффузии в зернах и по межзеренной границе.

Уравнение (1) применимо только в том случае, если вклад прямой объемной диффузии пренебрежимо мал. Если это условие не выполняется, необходимо использовать более точное решение Уиппла [13] и Роу [17]:

$$c(x, y, t) = c_0 \operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} + \frac{c_0 \eta}{2\pi^{1/2}} \int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sigma-1}{\beta} + \xi\right) \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}}. \quad (3)$$

Средняя концентрация в плоскости  $y = \text{const}$  в этом случае определяется выражением

$$\bar{c} \sim \eta \int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \left\{ \frac{1}{\pi^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\sigma-1)^2}{2\beta}\right] - \frac{\sigma-1}{2\beta} \operatorname{erfc} \frac{\sigma-1}{2\beta} \right\} \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}}. \quad (4)$$



Фиг. 4.2. Зависимость относительной концентрации  $c/c_0$  диффундирующего материала в области межзеренной границы от величины  $\eta\beta^{-1/2}$  (значение параметров  $\eta$  и  $\beta$  см. в тексте) [4]. Сплошные линии отвечают решению Уиппла; штриховая линия представляет решение Фишера.

Первый член в уравнении (4) дает вклад прямой объемной диффузии, второй — вклад диффузии через границы зерен. Уиппл вывел некоторые асимптотические формы уравнения (2), которые справедливы в особых условиях.

Если измеряется глубина проникновения вдоль границы [метод (1)], важное значение приобретает характер изменения концентрации при  $x = 0$ . На фиг. 4.2 показаны существенные различия между решениями Фишера [12] и Уиппла [13], а также условия, при которых приближенное решение Фишера может быть применено с разумной точностью. Отношение  $c/c_0$  — это относительная

концентрация в плоскости границы ( $x = 0$ ). Штриховая линия соответствует решению Фишера, сплошные линии представляют точные решения Уиппла [уравнение (4)]. Из фиг. 4.2 видно, что решение Фишера можно использовать при больших  $\beta$  и относительно малых значениях  $\eta\beta^{-1/2}$ , т. е. при малых временах диффузии. Во всех остальных случаях уравнение Фишера приводит к заниженным значениям  $D\delta$ . Леклэр [9] показал, что этот эффект не так важен при расчете  $D$  из-за неопределенности величины  $\delta$ , но может быть очень важен для оценки энергии активации пограничной диффузии. Леклэр [9] показал, что произведение  $D\delta$ , получаемое из уравнения (2), всегда меньше истинной величины. Например, при  $\eta\beta^{-1/2} \approx 5$  значения  $D\delta$ , рассчитанные по уравнению Фишера, меньше истинной величины  $D\delta$  приблизительно в три раза. В результате, если  $\beta$  в процессе эксперимента падает значительно ниже 10, можно получить anomalously высокие значения энергии активации. Более подробное обсуждение применимости уравнений (2) и (4) можно найти в [9].

Применение методов измерения коэффициентов диффузии второй и третьей групп (стр. 127) требует знания соотношения между  $\psi$  и концентрацией. Такие соотношения были выведены как для приближения Фишера [19], так и для решения Уиппла [13, 20]. Можно показать [9], что значения коэффициентов пограничной диффузии, получаемые из измерений углов, при использовании обоих решений в большинстве случаев различаются не больше, чем в три раза.

Рассмотрим теперь другие уравнения, предложенные для расчета  $D$  на основании экспериментов по диффузии вдоль границ зерен. В работе Левина и Маккалума [16] дается непосредственное решение дифференциальных уравнений Фика для средней концентрации  $\bar{c}$  в предположении, что производная  $\partial^2 c / \partial y^2$  пренебрежимо мала. Их расчеты подтверждают решение Уиппла при больших  $\beta$ . Борисов и Любова [14] рассчитывали  $\bar{c}$  для больших значений  $\beta$  несколько более строгим методом. Их результат подтверждает приближение Фишера; однако вместо  $\pi^{-1/4}$  они получили коэффициент 0,99. Во многих случаях это более хорошее приближение (см. [9, фиг. 6]). Их расчет применим, однако, только для случая низких значений  $\eta\beta^{-1/2}$ . Расчет Гегузина и др. [15] подтверждает асимптотическое решение Уиппла для  $\bar{c}$ , когда  $\beta$  велико. Расчет Сузуки [18] отличается по своим исходным предположениям от всех остальных расчетов тем, что в нем используются иные граничные условия. Автор принимает, что тонкий однородный слой диффундирующего материала осажден на поверхность в момент  $t = 0$  и что это теперь конечное количество материала диффундирует в образец, но при этом внутри слоя в направлениях, параллельных поверхности, диффузия совершенно отсутствует. Полученное им решение ана-



логично уравнению (3). Два его члена имеют несколько иной вид за счет поправок, соответствующих учету количества первоначально осажденного материала. Важный результат этого расчета состоит в том, что суммарные концентрации диффузанта на определенной глубине, полученные из расчетов Сузуоки и Уиппла, очень близки по величине. Это означает, что методы послойного анализа в обоих случаях должны давать одинаковый результат, из чего в свою очередь вытекает, что произведение  $D\delta$ , рассчитанное из экспериментов данного типа, почти не зависит от граничного условия, принятого при расчетах, в отличие от методов, в которых измеряется глубина проникновения или угол у вершины изоконцентрационного контура. Независимость результата от математических допущений — важное преимущество методов послойного анализа.

Необходимо подчеркнуть, что ни одно из рассмотренных выше решений не позволит рассчитать абсолютную величину коэффициента пограничной диффузии  $D$ . Все решения дают произведение  $D\delta$ , где  $\delta$  — толщина области диффузии вдоль границ зерен не имеют большой физической ценности, если неизвестно значение величины  $\delta$ . Поэтому было предпринято несколько попыток получить информацию об этой величине. Фишеровская оценка [12] величины  $\delta$  в  $5 \text{ \AA}$  — это произвольное значение, соответствующее границе с однородной структурой, простирающейся в стороны на расстояние порядка 2 атомных диаметров. Маклин [5] предполагал, что величина  $\delta$  сильно зависит от ориентационного соотношения между зернами; он определял  $\delta$  как произведение межатомного расстояния на число таких расстояний между двумя точками идеального совпадения узлов соседних решеток. Хоффман и Тернбалл [21] рассматривали диффузионную проницаемость границ наклона на основе модели трубчатой диффузии. Их эксперименты указывают, что  $D\delta$  увеличивалось с увеличением угла наклона  $\theta$ . Поскольку при расчете принималось, что величина  $D$  постоянна, был сделан вывод, что, следовательно, величина  $\delta$  возрастает с увеличением угла наклона зерен. Машинные расчеты атомной структуры межзеренных границ [22, 23, 144] указывают, что представление границы в виде однородной пластины может быть слишком упрощенным.

Герцрикен и Дехтяр [24] предложили метод оценки  $D$ , который основывается на предположении (полученном экстраполяцией), что для многих металлов коэффициенты объемной и граничной диффузии становятся равными друг другу в точке плавления [24]. Используя это равенство, они получили значения  $\delta$  в интервале от  $10^3$  до  $10^4 \text{ \AA}$ . В свете недавних экспериментальных исследований, проведенных с помощью автоионной и электронной микроскопии, и теоретических расчетов [22, 23, 144] эти значения представляют собой очень завышенными. Более вероятно, что границы имеют тол-

щину порядка  $10 \text{ \AA}$  или даже меньше. Крайне большие значения толщины границ, полученные Герцрикеном и Дехтяром, возможно, обусловлены тем, что коэффициенты граничной и объемной диффузии вовсе не равны при температуре плавления, или тем, что при температурах, очень близких к температуре плавления, граничная диффузия имеет аномальный характер. В пользу второй из этих возможностей говорят результаты, сообщаемые в гл. 5, и наблюдения на пузырьковой модели межзеренной границы [25, 26]. Влияние температуры на поведение пузырьковой модели можно стимулировать колебанием пузырьковой «решетки». Если решетка колеблется, то «границы зерен» начинают утолщаться при «температурах», очень близких к «температуре плавления» решетки. Таким образом,  $\delta$  может зависеть от температуры сложным образом, и линейная экстраполяция, использованная Герцрикеном и Дехтяром, вероятно, недопустима. Об этом свидетельствуют и измерения коэффициентов граничной диффузии  $\text{Cr}^{51}$  в чистом хrome и сплавах  $\text{Cr} + 20 \text{ вес. \% Ni}$  и  $\text{Cr} + 44 \text{ вес. \% Ni}$  [27]. Наблюдалось, что при температурах, близких к точке плавления, происходит очень сильное увеличение диффузионной проницаемости границ. Причина этого эффекта точно не установлена, однако он ясно указывает на аномальный характер пограничной диффузии при высоких температурах.

При оценке результатов исследования диффузии элемента  $A$  (растворимого компонента) вдоль границы зерен в другом элементе  $B$  (растворителе) возникает еще одна трудность. Во всех решениях задачи о диффузии вдоль границы зерен принимается, что между границей и диффундирующими атомами отсутствует взаимодействие (это предположение подразумевается во всех расчетах, поскольку в них принимается, что концентрационный профиль в области зерен определяется единственно диффузией под действием градиента концентрации; если учитывать энергию связи между атомами растворенного компонента и границей, диффузия будет контролироваться не только градиентом концентрации, но и градиентом потенциала взаимодействия). Это предположение об исчезающе малом потенциале взаимодействия, несомненно, корректно в случае экспериментов по самодиффузии, однако при гетеродиффузии оно может не выполняться. Во многих системах «растворитель—растворенный компонент» имеет место сегрегация растворенного компонента на границах зерен; это указывает, что между границей и атомами примеси возникают силы взаимодействия (гл. 3). Проблема диффузии по границам зерен в кристаллах твердых растворов недавно [28] была рассмотрена на примере систем, в которых наблюдается пограничная сегрегация. Полученные в работе [28] результаты в целом аналогичны результатам исследований на материалах, в которых сегрегация отсутствует. Важное различие состоит в том, что коэффициент граничной диффузии во

всех уравнениях оказывается умноженным на коэффициент  $\alpha$ , который учитывает сегрегацию атомов растворенного компонента. Для слабо сегрегирующих компонентов  $\alpha \sim \exp(\Delta F/kT)$ , где  $\Delta F$  — энергия связи между границей и атомами сегрегирующего компонента. При расчетах, используемых в экспериментах по граничной диффузии в твердых растворах, коэффициент  $D\delta$  в уравнениях для чистых металлов должен быть заменен на  $D\delta \exp(\Delta F/kT)$ . Для расчета коэффициента диффузии в твердых растворах должны быть известны  $\delta$  и  $\Delta F$ . Поскольку  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ , мы получаем

$$D\delta = D_0 \exp[-(Q - \Delta U)/kT] \exp(\Delta S/k),$$

где  $Q$  — энергия активации процесса диффузии по границам зерен. Это означает, что, даже если  $Q$  постоянно, измеренная энергия активации граничной диффузии двух примесей будет различна, если их энергии связи не одинаковы. Может оказаться, что различная энергия связи будет влиять как на  $\delta$ , так и на кажущуюся энергию активации граничной диффузии примеси ( $Q - \Delta U$ ). Изменение  $\delta$  может быть обусловлено тем, что сегрегирующие атомы растворенного компонента могут «закупоривать» каналы высокой диффузионной проницаемости, существовавшие в границе, в результате чего будет уменьшаться эффективное поперечное сечение путей ускоренной диффузии.

## 4.2. Экспериментальные результаты

### 4.2.1. Диффузия по границам зерен в чистых металлах

Обзор результатов экспериментального исследования диффузии вдоль межзеренных границ за последние годы можно найти в работах Маклина [5], Амелинкса и Декейзера [2] и Вейнберга [6]. Чтобы получить информацию о механизме диффузии по межзеренным границам из экспериментальных данных, обычно проводят эксперименты двух родов: 1) исследуют анизотропию диффузии в плоскости границы для выбранного ориентационного соотношения между кристаллами; 2) определяют коэффициент граничной диффузии в функции ориентационного соотношения (например, в зависимости от угла разориентации зерен на границах наклона), используя определенное направление диффузии (например, параллельное оси наклона).

#### Анизотропия граничной диффузии

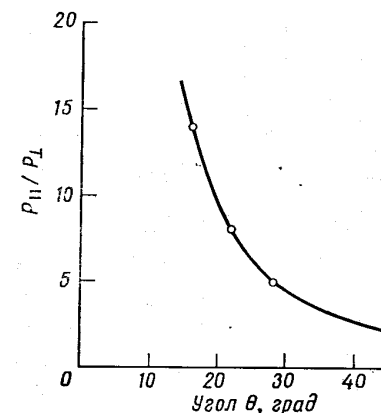
Наблюдения анизотропии граничной диффузии пролили свет на геометрию структуры межзеренных границ. Особенно важны в этом плане исследования анизотропии диффузии вдоль большеугловых границ наклона, так как они ограничивают число возмож-

ных моделей структуры межзеренных границ теми моделями, которые совместимы с наблюдаемой анизотропией.

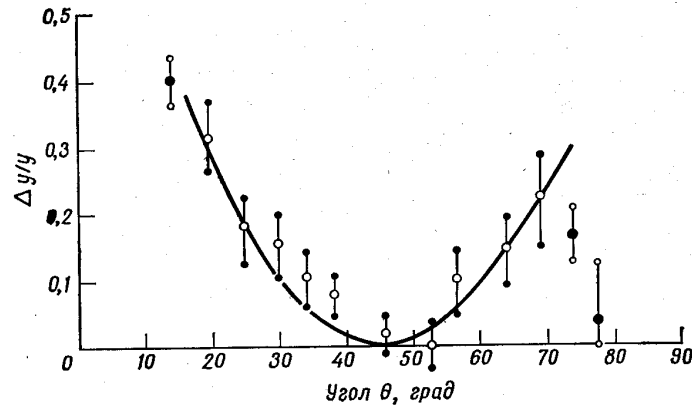
Хоффман и Тернбалл [21, 29] исследовали самодиффузию  $\text{Ag}^{110}$  вдоль симметричных границ наклона [100] с малыми и большими углами наклона. Данные, полученные для большеугловых границ, суммированы на фиг. 4.3;  $P_{\parallel}$  и  $P_{\perp}$  — это диффузионные проницаемости границ в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси наклона в плоскости границы. Анизотропия диффузии плавно уменьшается с увеличением угла наклона, но все же сохраняется и в интервале больших углов наклона вплоть до максимального угла, равного  $45^\circ$ .

Результаты Хоффмана и Тернбалла были подтверждены [30] исследованиями диффузии в монокристаллах  $\text{Ag}$ , подвергнутых изгибу, после полигонизации. Проводились измерения диффузионной проницаемости в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси изгиба. При изгибе в кристалле возникают стенки краевых дислокаций [31]. В согласии с результатами Хоффмана и Тернбалла обнаружена ускоренная диффузия главным образом в направлении, параллельном оси изгиба.

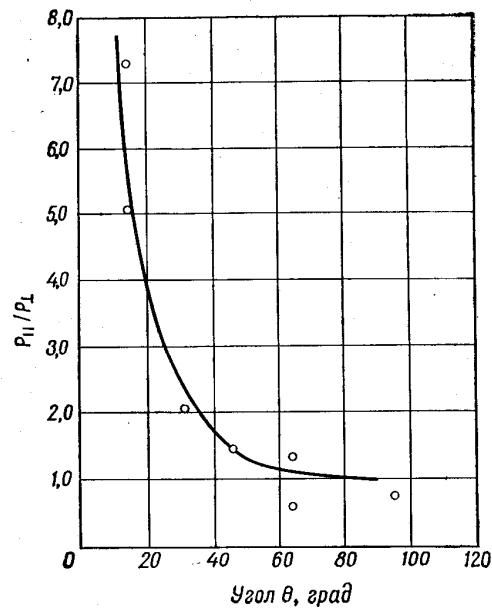
Аналогичные измерения были проведены Кулингом и Смоуховским [32]. Они изучали диффузию радиоактивного  $\text{Zn}$  вдоль границ наклона [100] в меди автордиографическим методом. Была измерена глубина проникновения цинка в направлениях, параллельном, перпендикулярном и расположенном под углом  $45^\circ$  к оси наклона в плоскости границы для нескольких углов наклона (фиг. 4.4). Наибольшая анизотропия была обнаружена в случае малых углов наклона. Затем она постепенно уменьшалась до меньших значений, но полностью не исчезала и в области больших углов наклона. Эти результаты хорошо согласуются с наблюдениями диффузии по границам наклона в свинце. Оккерсе и др. [33] исследовали самодиффузию в свинце вдоль 18-градусных границ наклона [110] и [112] в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси наклона. Граница располагалась симметрично между плоскостями (111) обоих зерен. В границах [110] наблюдалась только преимущественная диффузия в направлении, параллельном оси наклона, тогда как в границах [112] происходила силь-



Фиг. 4.3. Зависимость анизотропии пограничной диффузии ( $P_{\parallel}/P_{\perp}$ ) от угла разориентации зерен  $\theta$  в случае границ наклона [100] в серебре.  $T = 450^\circ\text{C}$  [29].



Фиг. 4.4. Анизотропия диффузии радиоактивного цинка вдоль границ [100] в меди;  $\Delta y/y = [y(0^\circ) - y(90^\circ)]/y(0^\circ)$ , где  $y$  — глубина проникновения в функции угла разориентации зерен  $\theta$  [32].



Фиг. 4.5. Зависимость анизотропии граничной диффузии ( $P_{||}/P_{\perp}$ ) от угла разориентации зерен  $\theta$  для границ наклона [110] в алюминии [48].

ная предпочтительная диффузия в направлении, параллельном оси наклона, и менее интенсивная диффузия в направлении, перпендикулярном оси наклона.

Ланге и Юриш [48] измеряли скорость диффузии вдоль границ наклона [110] в бикристаллах Al в направлениях, параллельном ( $P_{||}$ ) и перпендикулярном ( $P_{\perp}$ ) оси наклона в плоскости границы. При всех углах наклона диффузия была анизотропной. Наибольшая анизотропия наблюдалась при малых углах наклона (фиг. 4.5); с увеличением угла наклона она постепенно уменьшалась.

Модели, которые были предложены для объяснения наблюдаемой анизотропии диффузии вдоль межзеренных границ, будут рассмотрены в одном из следующих разделов.

*Влияние ориентационного соотношения на диффузию вдоль межзеренных границ*

Экспериментальные детали опубликованных до настоящего времени исследований по влиянию ориентационного соотношения на диффузионную проницаемость межзеренных границ собраны в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Условия экспериментов по исследованию влияния ориентационных параметров на диффузионную проницаемость границ

Материал (чистота, %)	Метод расчета $D\%$	Тип границ	Диффузант	Точность определения ориентации, °	Метод определения глубины проникновения	Литературный источник
Медь +3·10 <sup>-4</sup> Fe 6·10 <sup>-4</sup> Sb 1·10 <sup>-4</sup> Pb 7·10 <sup>-4</sup> Ni 1·10 <sup>-5</sup> Bi 1·10 <sup>-3</sup> Fe 5·10 <sup>-4</sup> Al	—	Границы наклона [100]	Ag	Первое измерение: <math>\pm 8</math>; второе измерение: >math>\pm 8</math>	Травление	[34]
Медь марки Westinghouse OHFC	По Уинп-лу	То же	Ag <sup>110</sup>	$\pm 4$	Автордиография	[32]
Медь +5·10 <sup>-3</sup> Si 3·10 <sup>-3</sup> Fe 2·10 <sup>-3</sup> Zn 1·10 <sup>-4</sup> Ag 1·10 <sup>-4</sup> Co	То же	» »	Ni	—	Электронный микронзондовый анализ	[35]

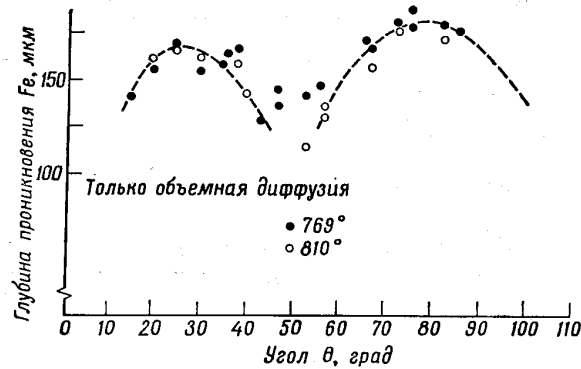
Продолжение табл. 4.1

Материал (чистота, %)	Метод расчета $D_0$	Тип границ	Диффузانت	Точность определения ориентации	Метод определения глубины проникновения	Литературный источник
Медь 99,99	—	Границы наклона [110]	Ag	< 8	—	[36]
Медь «высокой чистоты» (вакуумплавленная)	По Фишеру (и по Уипплу)	Границы наклона [100]	Ni <sup>63</sup>	2—3 (6)	Авторадиография	[37]
Медь «высокой чистоты»	—	То же	Sb	—	То же	[38]
Медь	По Фишеру	» »	Zn	7—8	» »	[39, 40]
Никель 99,95		» »	Ni <sup>63</sup>	< 4	» »	[41]
Серебро 99,98	По Уипплу	» »	Ag	—	» »	[21, 29]
Серебро 99,999	По Фишеру (и по Уипплу)	Границы кручения [111], [110] и [100]	Ag <sup>110</sup>	≤ 1,25	» »	[42]
Свинец 99,999+	По Фишеру	Границы наклона [100]	Pb <sup>210</sup>	± 1	» »	[60]
Fe+3 Si +2·10 <sup>-2</sup> C 4·10 <sup>-2</sup> Mn 1·10 <sup>-2</sup> P 1,7·10 <sup>-2</sup> S 3,17 Si 0,12 Sn	По Уипплу	Границы наклона [110]	Fe <sup>55</sup>	< ± 5	» »	[43]

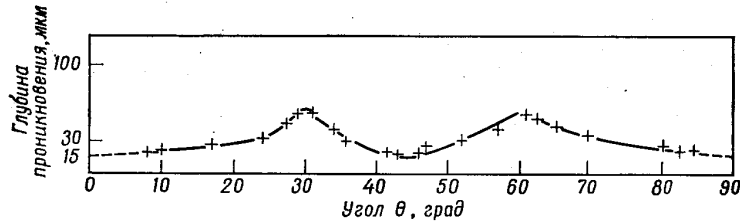
Ориентационная зависимость граничной диффузии может быть охарактеризована глубиной проникновения (для данного времени диффузии и данной температуры) диффундирующих атомов в образцы вдоль границы зерен. Все экспериментальные результаты ясно указывают, что глубина проникновения (и, следовательно, коэффициент граничной диффузии) есть функция ориентационного соотношения между зернами. Фиг. 4.6—4.8 демонстрируют эту корреляцию для некоторых границ наклона. Результаты, полученные при измерениях на границах кручения [100], [110] и [111] в серебре, показаны на фиг. 4.9. Повышенная граничная диффузия наблюдалась в границах наклона с разориентацией зерен больше 6° при 420°C и больше 16° при 470°C. При одинаковых разориентациях зерен диффузионная проницаемость границ кручения была на 10% меньше, чем границ наклона.

Эти данные согласуются с результатами, полученными многими другими авторами, указывающими, что проницаемость границ увеличивается с возрастанием угла наклона. Однако существование острых минимумов на кривых, показывающих зависимость диффузионной проницаемости от угла наклона, подтверждается не всегда. Минимумы были обнаружены в работах Смолуховского и др. [32, 43] (фиг. 4.6) и Архарова и Пеньтиной [36] (фиг. 4.7). Сходные результаты были получены в работе Юкавы и Синнота [38], которые измеряли глубину проникновения Вi вдоль симметричных границ наклона [100] в меди в направлении, параллельном оси наклона. Висмут осаждался на поверхности бикристаллов меди, перпендикулярно которой проходила граница наклона; диффузия проводилась в течение 12 ч при 649°C. Углы разориентации зерен в бикристаллах изменялись от 2 до 72°. В 2, 12, 15 и 72-градусных границах проникновение не наблюдалось. В 22, 25, 63 и 66-градусных границах глубина проникновения была меньше 1,25 мм. Во всех границах в интервале от 28 до 61° глубина проникновения изменялась от 2,5 до 500 мкм.

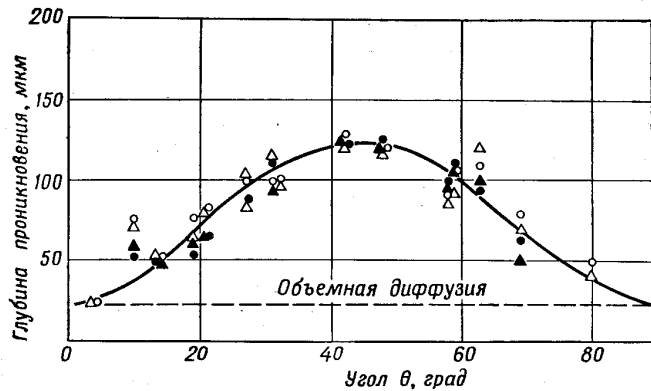
Границам, в случае которых на кривых диффузионной проницаемости наблюдались минимумы, во всех случаях соответствовали особые ориентационные соотношения (см. предыдущие главы). Например, при исследовании диффузии Вi вдоль границ наклона [100] в меди особые свойства были обнаружены для 22, 25, 63 и 72-градусных границ. Все четыре границы являются полукоргерентными (с высокой плотностью совпадающих узлов) или очень близкими к полукоргерентным (см. табл. 1.1 в гл. 1). Такой же вывод можно сделать из результатов, показанных на фиг. 4.6 (диффузия Fe в сплаве Fe + 3% Si). Положение обнаруженного минимума соответствует случаю, когда плоскостью контакта обоих зерен является плоскость (332). Этот результат говорит о том, что диффузионная проницаемость в случае полукоргерентных границ может быть меньше, чем в случае некогерентных. Интерпретация



Фиг. 4.6. Глубина проникновения  $Fe^{55}$  вдоль границ наклона [110] в сплаве Fe + 3%Si в функции угла разориентации зерен  $\theta$  [32, 43].



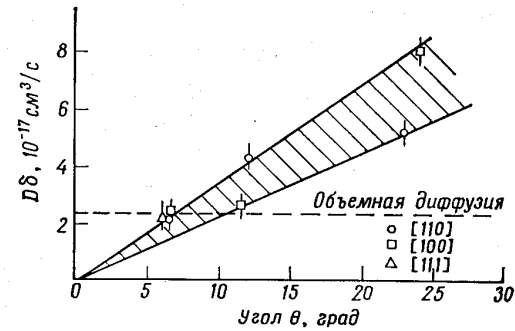
Фиг. 4.7. Глубина проникновения  $Ag^{110}$  вдоль границ наклона [110] в меди в функции угла разориентации зерен  $\theta$  [36].



Фиг. 4.8. Глубина проникновения  $Ni^{63}$  вдоль границ наклона [100] в бикристаллах никеля при  $1050^\circ C$  в функции угла разориентации кристаллов. Различные значки отвечают различным образцам [41].

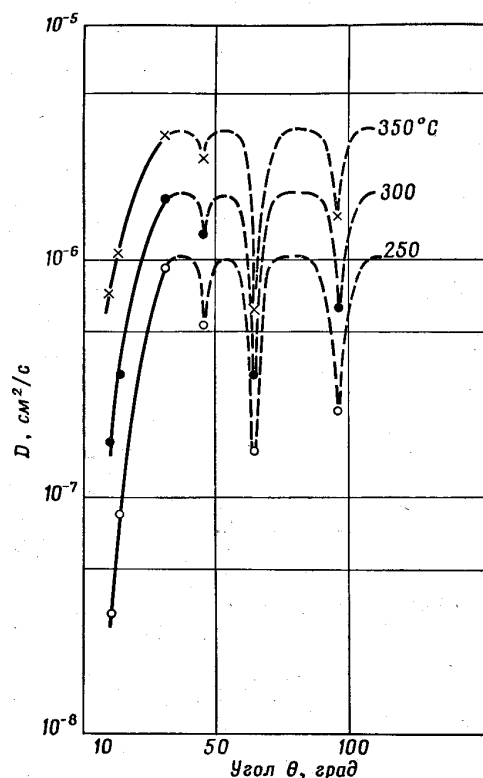
этих результатов в свете моделей межзеренных границ будет дана в разд. 4.3.

Имеется некоторое противоречие между результатами, полученными Смолуховским и др. [32, 39] и Лавом и Шьюмоном [42], с одной стороны, Тернбаллом и Хоффманом [21], Хендриксоном и Мачлином [30] и Крейдером и Бруггеманом [44] — с другой, относительно диффузии вдоль малоугловых границ. Смолуховский и др. [39, 40] и Лав и Шьюмон [42] нашли, что индивидуальные дислокации, присутствующие в границах с относительно малыми



Фиг. 4.9. Диффузионная проницаемость  $D\delta$  различных границ кручения в серебре при  $420^\circ C$  в функции угла разориентации зерен  $\theta$  [42].

углами наклона, не вызывают усиления граничной диффузии. Хоффман и Тернбалл [29] наблюдали повышенную граничную диффузию при всех углах наклона. Можно предложить несколько объяснений этого противоречия. Зависимость диффузионной проницаемости границ от угла наклона зерен может быть более сильно выраженной, если диффундирующие атомы отличаются от атомов хозяйской решетки; или можно предположить, что границы, использованные Смолуховским с соавторами, не были ориентированы достаточно точно, так что небольшие различия в граничной и объемной диффузии авторы могли просто не заметить. Сильный аргумент в пользу существования минимумов на кривых зависимости коэффициента пограничной диффузии от ориентационного соотношения между зернами дают недавние исследования диффузии вдоль границ наклона [110] в бикристаллах Al [48] с содержанием примесей  $< 0,002\%$ . Полученная ориентационная зависимость показана на фиг. 4.10. Определение концентрационного профиля производилось методом снятия слоев. Расчет  $D$  проводился по уравнению Уиппла в предположении постоянной толщины межзеренной границы, равной  $5 \text{ \AA}$ . Из фиг. 4.10 видно, что наблюдаемые минимумы можно приблизительно соотнести с углами наклона зерен,



Фиг. 4.10. Зависимость коэффициента граничной диффузии  $D$  для границ наклона  $[110]$  в алюминии от угла разориентации зерен  $\theta$ . Толщина приграничной области  $\delta$  принята постоянной (5 Å) [48].

отвечающими высокой плотности совпадающих узлов. Несовпадение положения наблюдаемых минимумов с точными значениями углов, отвечающих «особым» ориентационным соотношениям между зернами, может быть обусловлено тем, что во всех случаях ось наклона бикристалла отклонялась от направления  $[110]$  кристаллов на угол от 5 до  $11^\circ$ .

Косвенные свидетельства зависимости диффузионной проницаемости межзеренных границ от взаимной ориентации зерен были получены в экспериментах по исследованию процессов выделения. Форсайт и др. [45] предположили существование корреляции между толщиной области непрерывного выделения, образующейся на гра-

ницах зерен, и ориентационным соотношением между зернами. Это предположение было основано на том, что в поликристаллическом образце толщина непрерывных выделений не была одинаковой на всех границах. Далее, в тех случаях, когда на границе оканчивалась когерентная двойниковая граница, наблюдалось резкое изменение толщины осадка. Эти наблюдения были подтверждены другими авторами, исследовавшими сплавы Cu — Be [46, 47], Zn — 2% Cu [49], Al — Cu [50] и Cu — Ni — Mn и Cu — Be [51] (в последних двух системах ось волокон совпадала с  $[100]$ ). В последних сплавах было найдено, что толщина непрерывных пограничных выделений (образующих ячеистую структуру) в плоскости, перпендикулярной общей оси всех зерен  $[100]$ , зависела от ориентационного соотношения между соседними зернами. Этот эффект был приписан различиям в скорости зародышеобразования на разных границах. Однако более вероятным представляется, что наблюдаемый эффект обусловлен различиями диффузионной проницаемости разных границ [52], поскольку зарождение на границах зерен в этих системах происходит до тех пор, пока граница не покрывается ядрами выделений, после чего образование зародышей прекращается и дальнейший рост ядер дает пластину выделения, которая постепенно утолщается. Согласно теории Тернбалла [53], механизм, с помощью которого выделения продвигаются в другие зерна, — это диффузия сегрегировавшего материала вдоль границ, которая «подметает» невыделившийся материал впереди зерна. Следовательно, скорость роста выделений должна быть пропорциональна коэффициенту диффузии вдоль границ. Результаты Тернбалла и Хоффмана [21] показали, что диффузионная проницаемость границ ( $D\delta$ ) в направлении, параллельном оси наклона, может быть описана выражением

$$D\delta = \text{const} \cdot \sin(\theta/2),$$

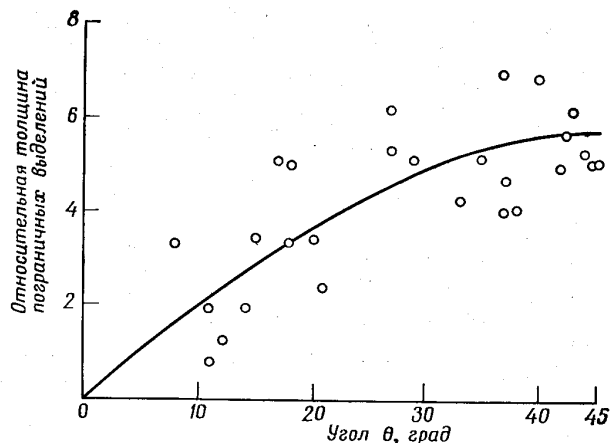
где  $\theta$  — угол разориентации соседних зерен.

На фиг. 4.11 показана зависимость толщины выделений на границах зерен от угла разориентации зерен, по данным Груля и Амманна [51]. Эти данные сравниваются с синусоидой  $\sin(\theta/2)$ . Довольно хорошее согласие между кривой и экспериментальными точками позволяет предполагать, что скорость выделения, возможно, контролируется диффузией по границам зерен. Другие результаты, которые свидетельствуют в пользу этой точки зрения, были получены при исследовании выделений на границах зерен в  $\beta$ -латуни [54] и образования аустенита на границах зерен в сплаве Fe — 1,55%Si [55].

Проникновение жидких металлов вдоль границ зерен в поликристаллах и связанные с этим эффектом процессы охрупчивания жидкими металлами стоят несколько в стороне от темы нашего обзора и поэтому не будут рассматриваться детально. Желающих

более близко ознакомиться с этими вопросами мы отсылаем к обзору Ростокера и др. [56]<sup>1</sup>. Мы же здесь обсудим только два эксперимента, которые указывают на связь между охрупчиванием жидкости металлами и структурой межзеренных границ.

Бишоп и др. [57, 58] измеряли глубину проникновения висмута вдоль 45-градусных границ наклона [100] в бикристаллах Ni (99,988 вес. %) в функции времени, температуры (в интервале



Фиг. 4.11. Относительная толщина области пограничных выделений в функции угла разориентации зерен  $\theta$  в сплаве Cu—Ni—Mn [51].

525—900° С) и ориентации границы. Результаты указывают, что процесс проникновения контролируется диффузией и характеризуется анизотропией. Скорость проникновения в направлении, параллельном оси наклона, заметно выше, чем в перпендикулярном направлении. Было найдено, что анизотропия скорости проникновения зависит от ориентации границы; это свидетельствует о том, что большеугловые межзеренные границы имеют определенную структуру, которая изменяется закономерно при изменении ориентации границы. Аналогичные результаты были получены при исследовании проникновения Вi вдоль границ наклона [100] в меди [38] и Li вдоль границ наклона в ниобии, содержащем кислород [59]. Результаты последних экспериментов представляют особый интерес, так как они проливают свет на роль примесных атомов в процессе проникновения. Было найдено, что необходимым условием проникновения Li в Nb было присутствие кислорода,

<sup>1</sup> См. также [145\*].— Прим. перев.

сегрегировавшего на границах. Сегрегация кислорода была обнаружена методом извлекающих реплик, а также с помощью масс-спектрологии с искровым источником (гл. 3). Масс-спектрологические измерения указывали, что сегрегация кислорода в слое толщиной 25 мкм на 33-градусной границе наклона [110] в Nb, содержащем 0,15% O<sub>2</sub>, доходила до 0,84%.

#### Температурная зависимость диффузии по границам зерен

Чтобы полностью описать диффузию по границам зерен (в чистых металлах), необходимо знать зависимость коэффициента диффузии от температуры, ориентационного соотношения между зернами, ориентации границы и направления диффузии в плоскости границы. Результаты проведенных до настоящего времени экспериментов позволяют предполагать, что температурная зависимость пограничной диффузии может быть охарактеризована в хорошем приближении одной энергией активации  $Q$  и предэкспоненциальным множителем  $D_0$ . Следовательно, необходимо знать  $Q$  и  $D_0$  в функции перечисленных выше геометрических параметров. В настоящее время данные по температурной зависимости диффузионной проницаемости границ для различных ориентаций границ или направлений диффузии в плоскости границы практически отсутствуют.

Измерения, связывающие энергию активации процесса пограничной диффузии с ориентацией границы, по-видимому, проводились только для случая границ чистого наклона и чистого кручения. Хоффман и Тернбалл [21] нашли, что в границах чистого наклона при углах разориентации зерен  $\theta \leq 28^\circ$  температурная зависимость коэффициента пограничной диффузии (для самодиффузии Ag<sup>110</sup>) может быть адекватно описана выражением

$$D = 0,14 \exp\left(-\frac{19700}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{с}.$$

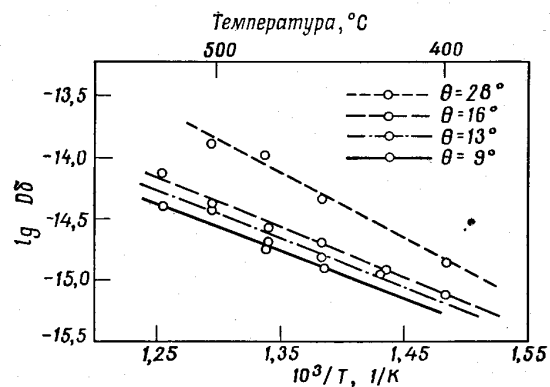
Лав и Шьюмон [42] на основании исследования самодиффузии Ag<sup>110</sup> вдоль границ чистого кручения в серебре получили для коэффициента диффузии выражение

$$D = 0,0032 \exp\left(-\frac{18000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{с}.$$

Следовательно, энергия активации граничной диффузии в случае границ кручения несколько меньше, чем для границ наклона. Правда, неизвестно, насколько значительно это различие, поскольку данные для границ кручения получены на основании графика  $\ln D(1/T)$ , построенного всего по двум точкам. Однако различие в величине предэкспоненциального множителя реально: даже если

линию для границы кручения на диаграмме  $\ln D(1/T)$  заменить линией с наклоном, соответствующим границе наклона, все равно оно остается большим. Объяснение этого эффекта будет дано в разделе, посвященном теоретическим аспектам диффузии вдоль межзеренных границ.

Аналогичные измерения диффузионной проницаемости для границ наклона и кручения с осями [100] в Pb (диффузант  $Pb^{210}$ )



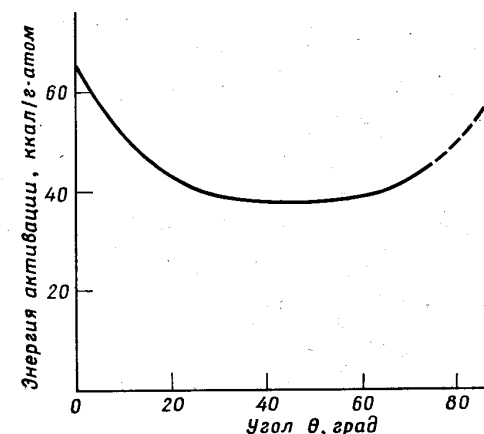
Фиг. 4.12. Температурная зависимость диффузионной проницаемости границ наклона [100] в серебре. Различные прямые отвечают разным углам разориентации зерен  $\theta$  [21].

были выполнены Старком и Уптегровом [60]. Угол разориентации зерен (в случае границ и наклона, и кручения) равнялся  $10 \pm 1^\circ$ . Измерения проводились на свинце высокой чистоты (99,999%). В противоречие с рассмотренными выше данными Старк и Уптегров получили для обеих границ приблизительно одну и ту же энергию активации (табл. 4.2) и приблизительно одинаковый предэкспоненциальный множитель. Объяснение этого расхождения пока еще отсутствует.

Теперь мы обсудим экспериментальные данные по ориентационным соотношениям между зернами. Фиг. 4.12 показывает изменение  $D\delta$  в функции температуры для различных углов разориентации зерен ( $D$  — коэффициент граничной диффузии  $Ag^{110}$  для границ наклона [100] в Ag,  $\delta$  — толщина границы) [21]. Видно, что наклон полученных линий приблизительно одинаков для углов разориентации  $9^\circ \leq \theta \leq 16^\circ$ , но возрастает с дальнейшим увеличением  $\theta$ . Поскольку наклон этих линий пропорционален энергии активации граничной диффузии (если величина  $\delta$  принимается независимой от температуры), результаты указывают, что энергия

активации самодиффузии в границах наклона [100] возрастает при переходе от малоугловых к большеугловым границам.

Результаты, противоречащие данным наблюдениям, были получены Юкавой и Синноттом [37] и Уптегровом и Синноттом [41] при исследовании диффузии  $Ni^{63}$  вдоль границ наклона [100] в



Фиг. 4.13. Энергия активации процесса пограничной диффузии  $Ni^{63}$  в меди в функции угла разориентации зерен  $\theta$  [37].

Cu и Ni, а также Старком и Уптегровом [60] для случая диффузии  $Pb^{210}$  вдоль границ наклона [100] в свинце (см., например, табл. 4.2). Юкава и Синнотт [37] наблюдали, что вначале энергия активации граничной диффузии с увеличением угла разориентации зерен падает (фиг. 4.13), но для углов больше  $20^\circ$  остается приблизительно постоянной. Очень сходные результаты [41] были получены при исследовании самодиффузии  $Ni^{63}$  (фиг. 4.14). Сильное изменение  $Q$  наблюдалось только для углов  $\theta < 20^\circ$ . Факт уменьшения  $Q$  при переходе от малоугловых к большеугловым границам находится в согласии с данными по самодиффузии [60] (табл. 4.2).

Леклэр [9] предпринял попытку выяснить причины расхождения между результатами Тернбалла и Хоффмана [21] и Синнотта и др. Он пересмотрел данные по диффузии  $Ni^{63}$  по границам зерен в Cu и Ni. Синнотт и др. использовали для расчета  $Q$  уравнение Фишера. Леклэр нашел, что экспериментальные условия были таковы, что, хотя  $\beta$  (см. первый разд. данной главы) было велико при самых низких температурах, оно становилось меньше 10 при более высоких температурах, а при самых высоких из использо-

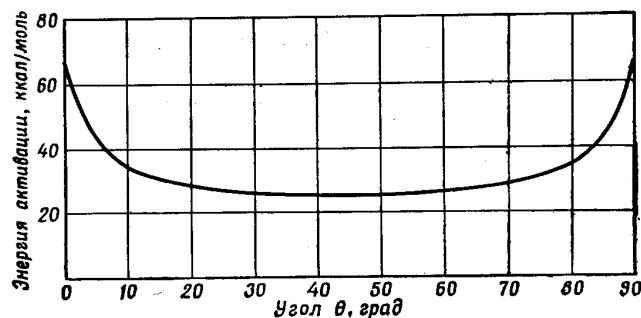


Таблица 4.2

Зависимость энергии активации  $Q$  процесса самодиффузии  $Pb^{210}$  вдоль границ наклона [100] в свинце от угла разориентации зерен  $\theta$

$\theta, ^\circ$	$Q, \text{ ккал/г-атом}$
30	$4,7 \mp 0,41$
20	$4,10 \mp 0,84$
14	$5,75 \mp 1,86$
10	$9,12 \mp 2,88$
$10^1$	$8,00 \mp 2,56$

<sup>1</sup> Граница кручения [100].



Фиг. 4.14. Энергия активации процесса пограничной самодиффузии  $Ni^{63}$  в функции угла разориентации зерен  $\theta$  [41].

ванных температур было даже меньше 1. Эта тенденция была наиболее заметной в случае малоугловых границ. Перерасчет данных Синнотта для  $Q$  с использованием уравнения Уиппла привел к значениям  $Q$  для малоугловых границ, которые были меньше опубликованных. Следовательно, не исключено, что  $Q$  почти не зависит от угла разориентации. Однако эти аргументы, по-видимому, неприменимы к измерениям на свинце, поскольку допущения, лежащие в основе приближения Фишера, в этих экспериментах выполняются.

Значительное количество данных было, кроме того, опубликовано по измерениям коэффициентов граничной диффузии вдоль границ произвольной ориентации. Результаты этих измерений суммированы в табл. 4.3а и 4.3б.

Таблица 4.3а

Параметры граничной самодиффузии для большеугловых границ

Элемент	$D_0, \text{ см}^2/\text{с}$	$Q, \text{ ккал/г-атом}$	Литературный источник
Ag	$3 \cdot 10^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-1}$	20,2—21,5	[61]
	$2,4 \cdot 10^{-2}$	20,3	[62]
	—	20	[63]
	$6,3 \cdot 10^{-2}$	18,9	[64]
	$3 \cdot 10^{-3}$	18	[42]
Cd	1,0	13	[65]
Co	4	39	[66]
Cr	—	46	[67]
$\gamma$ -Fe	1	40	[68]
	$2 \cdot 10^{-4}$	30,6	[69]
	$5,2 \cdot 10^{-3}$	25	[70]
	3—5	39	[71]
$\gamma$ -Fe + 0,0018%B	$3 \cdot 10^{-1}$	48,3	[70]
$\gamma$ -Fe	1,5	38,0	[72]
$\alpha$ -Fe	1,2	33,4	[70]
	—	45	[73]
	13	40	[74]
	$1,4 \cdot 10^{-2}$	33,7	[75]
$\alpha$ -Fe + 0,0018%B	$7,8 \cdot 10^3$	53,1	[70]
	22,4	41,4	[72]
	—	40	[76]
Ni	$1,8 \cdot 10^{-2}$	26	[41]
	$10^{-2}$	26,6	[77]
	$7 \cdot 10^{-3}$	27,4	[78]
	1,75	28,2	[79]
Pb	1,6	15,7	[33,80]
	—	4,7	[60]

Продолжение табл. 4.3а

Элемент	$D_0$ , см <sup>2</sup> /с	$Q$ , ккал/г·атом	Литературный источник
Sn	—	9,4	[67]
Sn + 0,9% Zn	$4,8 \cdot 10^{-1}$	11,5	[81]
Sn	$6 \cdot 10^{-2}$	9,55	[82]
Sb (99,9999%)	5,8	22—23,1	[83]
Sb (99,9%)	3,0	22,2	[83]
Te	$2,2 \cdot 10^{-1}$	20	[84]
$\gamma$ -U	$2 \cdot 10^2$	42,7	[85]
$\alpha$ -U	320	44,3	[86]
W	6,7	92	[44]
Zn	$2,2 \cdot 10^{-1}$ — $3,8 \cdot 10^{-1}$	12,3	[87]
	—	12,3	[88]

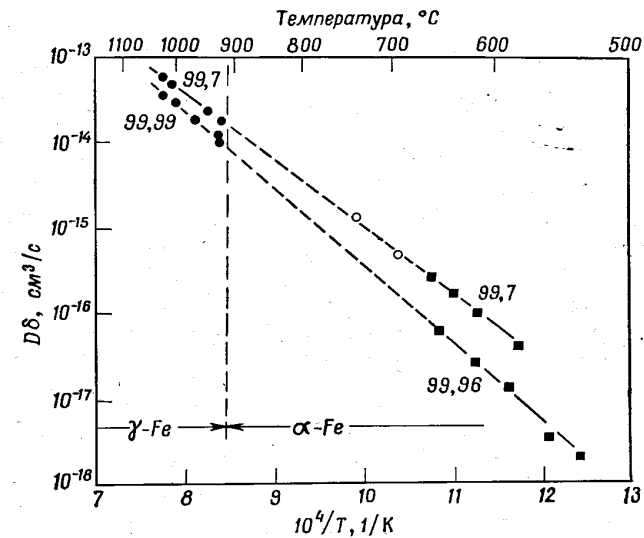
Таблица 4.3б

Параметры граничной гетеродиффузии для большеугловых границ

Растворитель	Диффузат	$D_0$ , см <sup>2</sup> /с	$Q$ , ккал/г·атом	Литературный источник
Cu	Ag	$3,1 \cdot 10^{-6}$	17,2	[89]
Cu (0,1% Ag)	Ag	$1,7 \cdot 10^{-6}$	17,05	[89]
Cu	Au	—	25	[90]
Cu	Ni	—	40,8	[37]
Co	Fe	$5,6 \cdot 10^{-2}$	31,3	[91]
$\alpha$ -Fe	Cr	$1,8 \cdot 10^3$	52	[92]
$\alpha$ -Fe	Co	2,2	41,5	[72]
$\alpha$ -Fe	Co	0,5	33,0	[93]
$\alpha$ -Fe	Ni	32,3	43,3	[72]
W	Th	0,37	90	[94]

## Влияние полиморфных превращений

Влияние полиморфных превращений на диффузию по границам зерен было исследовано только для случая  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения в железе. Измерения граничной диффузии проводились на поликристаллах армко-железа (99,7% Fe) и на железе чистотой 99,99%



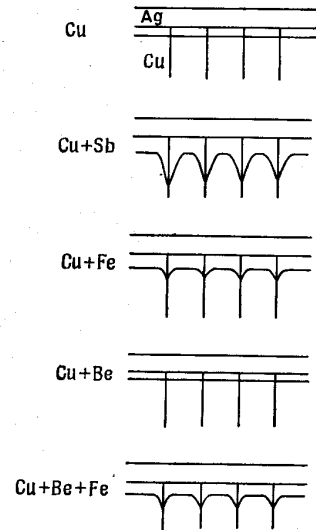
Фиг. 4.15. Номинальная скорость переноса  $D\delta$   $Fe^{59}$  вдоль межзеренных границ в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железе в функции температуры. Приведенные около графиков числа указывают чистоту использованного материала (в %). Кружки отвечают данным, полученным в работе [76], квадратики — в работе [71].

[71, 76]. Исследовалась самодиффузия  $Fe^{59}$ . Результаты измерений приведены на фиг. 4.15. Они демонстрируют относительно небольшое влияние содержания примесей. Однако в обоих материалах средний коэффициент граничной самодиффузии не изменяется во время превращения из г. ц. к.- в о. ц. к.-структуру. Этот результат особенно важен в связи с довольно сильным изменением коэффициента объемной самодиффузии при  $\alpha - \gamma$ -превращении (почти в 100 раз [95]). Поскольку измерения на отдельных границах не проводились, пока нельзя сказать, изменяется ли анизотропия диффузионной проницаемости границ при полиморфном превращении и если изменяется, то как сильно.

## 4.2.2. Диффузия по границам зерен в твердых растворах

*Влияние растворенного компонента на диффузионную проницаемость произвольно ориентированных границ*

Исследования диффузии вдоль границ зерен в твердых растворах показывают, что диффузионная проницаемость границ может сильно возрастать или уменьшаться под влиянием растворенного компонента. Очень большая работа в этой области была проделана Архаровым и Лакомбом и их сотрудниками. Были обнаружены четыре различных эффекта, обусловленные растворенным компонентом [96, 97]: 1) усиление как граничной, так и объемной диффузии (пример — диффузия Ag в меди, содержащей небольшие количества Sb или Mg); 2) усиление только граничной диффузии без воздействия на объемную диффузию (диффузия Ag в меди, содержащей небольшие количества Fe); 3) уменьшение объемной и усиление граничной диффузии (диффузия Ag в меди, содержащей Be и Fe); 4) уменьшение как объемной, так и граничной диффузии (диффузия Ag в меди, содержащей небольшие количества V).



Фиг. 4.16. Схема, иллюстрирующая влияние сегрегации примесей на форму диффузионного фронта при диффузии серебра в поликристаллические образцы меди [96, 97].

Небезынтересно указать на связь между сегрегацией на границах зерен и диффузией по границам зерен, вытекающую из табл. 4.4. Для многих перечисленных в табл. 4.4 систем «растворитель—растворенный компонент» сегрегация растворенного компонента на границах зерен<sup>1</sup> есть хорошо установленный факт. Например,

<sup>1</sup> Точнее было бы различать сегрегацию в области ядра границы (гл. 1) и сегрегацию в окружающей ядро решетке. Поскольку в настоящее время детальные наблюдения, позволяющие разделить эти два эффекта, отсутствуют, мы подразумеваем под сегрегацией «на границах зерен» суммарный эффект накопления атомов растворенного компонента в области границы, не уточняя точного местоположения этих атомов.

Таблица 4.4

Влияние третьего компонента на диффузию по границам зерен

Материал	Диффузانت	Третий компонент	Характер влияния третьего компонента на скорость диффузии	Литературный источник
Cu	Ag	Mg	Увеличивает	[89, 96]
		Fe	»	[97, 98]
		Cd	»	[99—102]
		Ag	»	
Fe	Ag Fe <sup>1</sup>	Mg	Увеличивает	[103, 104]
		Sn, Mo	Не влияет	[105]
		Остаточные примеси	Снижает	[106]
		Ni	Увеличивает	[107]
		P	Не влияет	[106]
		V	Увеличивает	[108]
Cu	Ag Zn	Bi	Снижает	[96, 99, 102]
		Be	»	[110]
Cu—Zn	Zn	Sb	Увеличивает	[110]
Cu—Ni	O	Mg	Снижает	[111]
Ni	Fe <sup>1</sup>	Остаточные примеси	»	[112]
Sn	Sn <sup>1</sup>	Zn	»	[81, 82]
Al	Pb	Остаточные примеси	»	[113]
Zn	Zn <sup>1</sup>	Sn	»	[81]
Ag	Ag <sup>1</sup>	Tl	Увеличивает	[102]
		Cd	»	[114]
Cr	Cr <sup>1</sup>	Ni	Увеличивает	[27]

Продолжение табл. 4.4

Материал	Диффузانت	Третий компонент	Характер влияния третьего компонента на скорость диффузии	Литературный источник
Pb	Pb <sup>1</sup>	Tl	Снижает	[60]
		In	»	[60]
		Sn	»	[60]
MgO	O	Fe	Увеличивает	[115]

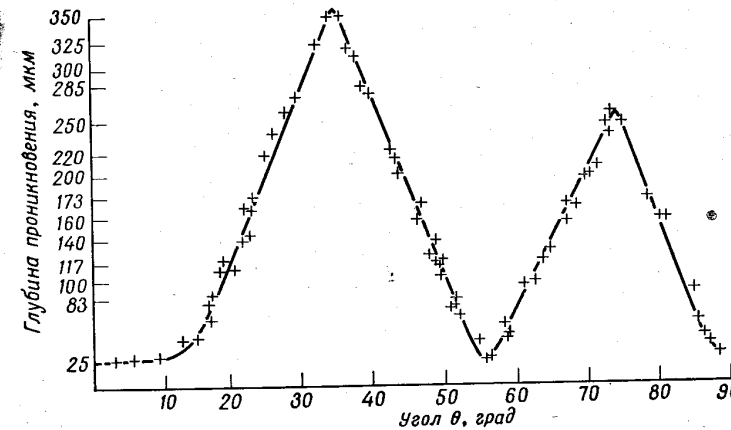
<sup>1</sup> Радиоактивный изотоп.

сегрегация Sb на границах зерен в меди была обнаружена с помощью оже-спектроскопии [116], по измерениям энергии границ [117], по данным испытаний на ударную прочность [118—120] и по зависимости периода решетки от величины зерна [121, 122]. Сегрегация Fe и Be на границах зерен в меди была обнаружена по измерениям периода решетки [121, 122] (гл. 3). Следующие три типа экспериментов указывают на сегрегацию фосфора на границах зерен в железе: измерения энергии межзеренных границ [123], метод химического травления и анализ поверхностей разлома с помощью меченых атомов [124—126] и измерения ударной прочности [124, 125, 127]. Прямые доказательства связи между изменением скорости граничной диффузии и сегрегацией растворенных компонентов на границах зерен были также получены для серебра, содержащего 1% Cd [114]. Было найдено, что коэффициент диффузии примесей в этом сплаве зависит от температуры предварительной термообработки. Этот результат может быть обусловлен неравновесными эффектами или сегрегацией Cd на границах зерен.

Особый случай представляет снижение диффузионной подвижности кислорода в границах зерен, наблюдаемое в кристаллах твердого раствора Ni—Cu, содержащего небольшие добавки Mg (табл. 4.4), поскольку диффузия кислорода вдоль границ зерен в этом сплаве связана с протеканием химической реакции. Атомы Mg, которые сегрегируют на границах зерен, реагируют с кислородом, диффундирующим внутрь кристалла, с образованием MgO. Слой MgO, образовавшийся на границах, действует как барьер для дальнейшей диффузии кислорода и снижает диффузионную проницаемость границ.

### Влияние ориентационного соотношения между зернами на диффузию по границам зерен в твердых растворах

В настоящее время известен только один эксперимент по влиянию ориентационного соотношения между зернами на диффузию по границам зерен в твердых растворах. Архаров и Пенъгина [98] исследовали проникновение Ag вдоль границ наклона [110] в чистой меди и в меди, содержащей 0,25% Sb (фиг. 4.17). Фиг. 4.17



Фиг. 4.17. Глубина проникновения серебра вдоль границ наклона [110] в сплаве меди с 0,25% сурьмы при 650°С в функции угла разориентации зерен [98].

и 4.7 ясно демонстрируют повышение скорости граничной диффузии в сплавах Cu—Sb по сравнению с чистой медью. Этот эффект можно объяснить на основе пограничной сегрегации Sb и обусловленного этим процессом изменения диффузионной проницаемости границ. В случае 56-градусной границы наклона [110] изменения проницаемости почти не наблюдалось; однако для 36- и 76-градусных границ оно было очень сильным. Это заставляет думать, что на 56-градусной границе сегрегация Sb была слабой, а на 36- и 76-градусных границах — сильной. В настоящее время ясное понимание причин усиления и замедления пограничной диффузии, обусловленных сегрегацией растворенных компонентов, еще отсутствует.

Влияние растворенных компонентов на величину  $Q$  и  $D_0$

Чтобы яснее понимать, каким образом влияют растворенные компоненты на микроскопический механизм диффузии по границам зерен, необходимо знать, как они влияют на величину предэкспоненциального множителя  $D_0$  и на энергию активации граничной диффузии  $Q$ . В настоящее время известно лишь несколько исследований этого рода.

Измерения энергии активации и величины предэкспоненциального множителя в случае диффузии Ag по границам зерен в твердых растворах Cu—Ag и в чистой меди в функции содержания серебра [89] указывают, что малые добавки серебра изменяют как  $D_0$ , так и  $Q$ . Поскольку измерения проводились на границах «произвольной» ориентации, никаких заключений о влиянии ориентационного соотношения на этот эффект сделать нельзя.

Аналогичный результат был получен при исследовании влияния растворенных компонентов на диффузию Zn в чистом олове (99,99%) [82] и в сплаве Sn + 0,5%Zn [81]. При введении 0,5% Zn величина  $D_0$  изменялась от  $6,44 \cdot 10^{-2}$  до  $0,48 \text{ см}^2/\text{с}$ , а энергия активации  $Q$  — от 9,55 до 11,5 ккал/г·атом.

Очень сильное изменение диффузионной проницаемости границ, обусловленное сегрегацией растворенных компонентов на границах зерен, было обнаружено в сплавах  $\alpha$ -Fe. Кинетика роста выделений внутреннего окисла указывает [108], что процессом, контролирующим скорость роста этих осадков, является диффузия кислорода через внутренние области зерен. Не обнаружено никаких доказательств ни предпочтительной диффузии кислорода вдоль межзеренных границ, ни уменьшения содержания кислорода вблизи границ. Однако добавление Mg или P к  $\alpha$ -Fe приводило к изменению механизма диффузии при температурах ниже 788°C, причем предпочтительной становилась диффузия по границам зерен. Это свидетельствует о том, что Mg или P очень сильно уменьшает энергию активации пограничной диффузии. Лакомб и др. [107, 112] провели количественные исследования влияния примесей (неизвестной природы) на самодиффузию по границам зерен в  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe и на диффузию Fe в Ni. Эти измерения указывают, что примеси влияют главным образом на величину предэкспоненциального множителя, а не на энергию активации процесса диффузии.

Влияние растворенных компонентов на диффузионную проницаемость границ зерен

В настоящее время, по-видимому, имеется всего два исследования диффузионной проницаемости границ, в которых измерения проводились во всем интервале составов двойной системы: это диффузия Zn и Sn в сплавах Sn—Zn [81]. Полученные данные суммированы в табл. 4.5 и 4.6.

Таблица 4.5

Параметры, характеризующие диффузию цинка в сплавах Sn—Zn

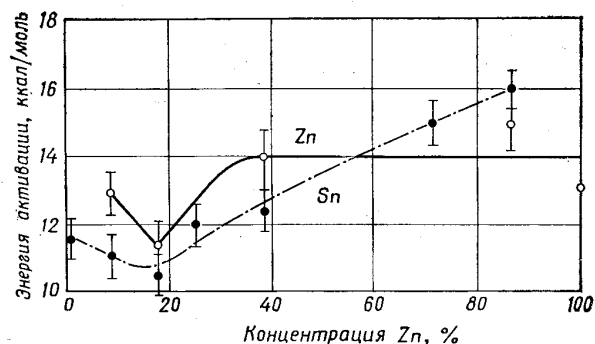
Концентрация Zn, ат. %	$D_0$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$Q$ , кал/г·атом	$Q/T_L$ , кал/(г·атом·К)	$D(T_L)$ , $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	$D_L(T_L)$ , $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
8,6	$16,2^{+11}_{-10}$	$12\,900 \pm 600$	26,4	2,6	3,0
18,1	$0,8^{+0,9}_{-0,6}$	$11\,300 \pm 850$	24,0	0,46	2,8
38,4	$8,0^{+7,2}_{-6,4}$	$13\,850 \pm 850$	24,1	4,0	4,0
86,0	$5,5^{+5,6}_{-5,0}$	$15\,000 \pm 900$	23,0	5,0	2,5
100	$0,11^{+0,13}_{-0,08}$	$13\,000 \pm 850$	18,8	0,95	1,8

Таблица 4.6

Параметры, характеризующие диффузию олова в сплавах Sn—Zn

Концентрация Zn, ат. %	$D_0$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$Q$ , кал/г·атом	$Q/T_L$ , кал/(г·атом·К)	$D(T_L)$ , $10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$	$D_L(T_L)$ , $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
0	$0,064^{+0,059}_{-0,049}$	$9,55 \pm 0,7$	18,9	2,5	2,0
0,9	$0,48^{+0,39}_{-0,38}$	$11,5 \pm 0,6$	23,0	50	1,7
8,6	$0,12^{+0,09}_{-0,08}$	$11,2 \pm 0,45$	22,8	1,2	2,0
18,1	$0,036^{+0,023}_{-0,020}$	$10,5 \pm 0,6$	22,3	0,5	2,1
24,3	$0,19^{+0,13}_{-0,11}$	$11,9 \pm 0,6$	22,9	2,1	2,7
38,4	$0,19^{+0,14}_{-0,12}$	$12,3 \pm 0,6$	21,5	4,5	3,2
68,5	$5,0^{+3,2}_{-2,6}$	$15,0 \pm 0,6$	23,7	20	3,7
86	$10,4^{+6,4}_{-5,0}$	$15,8 \pm 0,6$	24,3	50	2,2

Фиг. 4.18 иллюстрирует температурную зависимость энергии активации диффузии для обеих систем. Обе кривые имеют минимум вблизи эвтектической температуры. Это может быть обусловлено тем, что в эвтектических сплавах максимальной является доля границ между зернами Zn и Sn, что в свою очередь предполагает повышенную диффузионную проницаемость межфазных границ по сравнению с границами между зернами одного и того же состава.



Фиг. 4.18. Энергия активации процесса диффузии олова и цинка по границам зерен в сплавах олово—цинк в функции концентрации цинка [81].

ва. Этот вывод, однако, довольно спекулятивен, поскольку экспериментальные данные были рассчитаны исходя из предположения, что  $\delta$  имеет постоянную величину (5 Å) для всех составов и что пограничная сегрегация отсутствует как на межфазных, так и на межзеренных границах.

Интересно отметить, что  $Q$  и отношение  $Q/T_L$  ( $T_L$  — абсолютная температура ликвидуса) имеют приблизительно одинаковую величину для всех сплавов в обеих системах. В последних двух колонках табл. 4.5 и 4.6 приведены величины коэффициентов диффузии по границам зерен  $D(T_L)$  и коэффициентов диффузии в расплаве  $D_L(T_L)$  при температуре ликвидуса. Видно, что они близки по величине. Это говорит о том, что в первом приближении коэффициент граничной диффузии равен коэффициенту диффузии в жидкой фазе, экстраполированной к температуре ликвидуса. Это правило, однако, не выполняется сколько-нибудь точно в случае диффузии Sn в гетерогенных сплавах Sn—Zn. В этих сплавах скорость диффузии по границам зерен почти на порядок меньше, чем в расплаве. То же самое наблюдается в случае чистых металлов [81]. В чистом Zn оба коэффициента диффузии различаются меньше чем в два раза, но в Sn найдено расхождение на порядок. Это

может быть обусловлено различной электронной структурой этих металлов. Другой причиной может быть различная величина  $\delta$  в этих металлах.

Влияние растворенных компонентов на диффузионную проницаемость границ в ограниченном интервале составов исследовалось Аустиним и Ричардсом [35]. Они измеряли проникновение никеля вдоль 8, 22, 30 и 45-градусных границ наклона [100] в меди высокой чистоты (0,005% Fe, 0,003% Zn, 0,002% Si, 0,0001% Ag, 0,0001% Co). Процесс проникновения изучался с помощью метода электронно-зондового микроанализа. Диффузия проводилась при 750°C в течение различных периодов (от 10 до 240 ч). Если считать, что толщина границ  $\delta$  была постоянной для всех составов и всех ориентационных соотношений, тогда коэффициент диффузии Ni вдоль границ зерен в Cu зависит от концентрации. При низких концентрациях (меньше 3% Ni) коэффициент диффузии оказывается приблизительно постоянным в случае 45-градусных границ. Однако в случае меньших углов разориентации зерен (30 и 22°) величина коэффициента граничной диффузии уменьшалась при концентрациях никеля больше 0,5%. При концентрациях  $\leq 0,5\%$  величина коэффициента диффузии изменялась в соответствии с трубочной моделью граничной диффузии [21]. При концентрациях Ni выше 0,5% скорость пограничной диффузии быстро уменьшалась.

#### Влияние растворенных компонентов на величину $\delta$

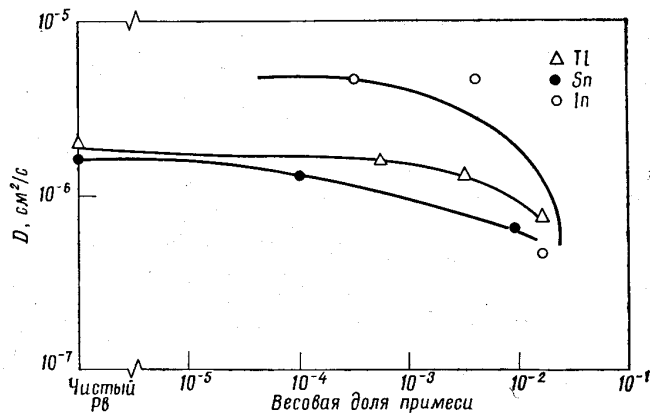
Как уже указывалось в первом разделе данной главы, измерения распределения концентраций в области границ зерен в экспериментах по граничной диффузии не позволяют определить непосредственно величину коэффициента пограничной диффузии: из этих экспериментов можно получить только произведение  $D\delta$ . Была сделана попытка оценить влияние растворенных атомов на величину как  $D$ , так и  $\delta$ , используя свинец (чистоты 99,9999%), содержащий небольшие количества (от  $10^{-4}$  до 1,5 вес. %) In, Tl и Sn [128]. Для этих сплавов были получены данные по самодиффузии  $Pb^{210}$  вдоль 30-градусных границ наклона [100] в направлении, параллельном оси наклона. Глубина проникновения определялась автордиографическим методом. Величина коэффициента пограничной диффузии рассчитывалась по методу Фишера в предположении постоянной толщины границы  $\delta = 10$  Å. Полученные энергии активации приведены в табл. 4.7.

Полученные значения коэффициентов диффузии (рассчитанные в предположении постоянной толщины границы) представлены на фиг. 4.19 в функции концентрации примесей.

Таблица 4.7

Энергия активации процесса граничной диффузии в сплавах Pb—Tl и Pb—Sn

Состав, вес. %		Энергия активации, ккал/г·атом
Tl	0	5,56 ± 0,26
	0,05	5,08 ± 0,33
	0,3	4,62 ± 0,81
	1,5	4,45 ± 0,72
Sn	0	5,36 ± 0,36
	0,01	4,64 ± 0,61
	0,10	4,95 ± 1,21
	0,9	4,93 ± 0,99



Фиг. 4.19. Влияние таллия, олова и индия на диффузию вдоль границ зерен в свинце при 202°С [128].

Как видно из табл. 4.7, объяснить наблюдаемое уменьшение коэффициента диффузии изменением энергии активации нельзя. Изменение величины предэкспоненциального множителя тоже, по-видимому, недостаточно велико, чтобы объяснить этот эффект. Причина изменения коэффициента диффузии, возможно, заключается в том, что растворенные атомы примеси сегрегируют на границах зерен таким образом, что заметно уменьшают число быстро диффундирующих атомов (или число дорожек повышенной диффузионной проницаемости), оставляя неизменной или слегка понижая энергию активации.

### 4.3. Механизмы диффузии по границам зерен

Тернбалл и Хоффман [21] предложили «трубочный» механизм диффузии по границам зерен. Их модель основана на хорошо разработанной дислокационной модели малоугловых границ. Если мы рассмотрим простую границу наклона, образованную равноотстоящими параллельными дислокациями с вектором Бюргерса  $b$ , то увидим, что угол разориентации  $\theta$  и расстояние между дислокациями связаны соотношением

$$d = \frac{b}{2} \arcsin \frac{\theta}{2}.$$

В этой модели принимается, что решетка между дислокациями деформирована, но остается относительно совершенной, и ее диффузионная проницаемость приблизительно такая же, как и совершенной решетки, тогда как ядра дислокаций (трубки) сильно разупорядочены и характеризуются более высоким коэффициентом диффузии  $D_b$ . Таким образом, авторы представляют межзеренную границу не в виде пластины однородной толщины с постоянным коэффициентом диффузии  $D$ , а в виде набора трубок с площадью поперечного сечения  $h^2$ , расположенных в одной плоскости на расстоянии  $d$  друг от друга. Для «эффективной диффузионной проницаемости»  $D\delta$  в направлении вдоль ядер дислокаций они дают следующее выражение:

$$D\delta = D_b \frac{h^2}{d} = 2D_b h^2 \sin \frac{\theta}{2} / b.$$

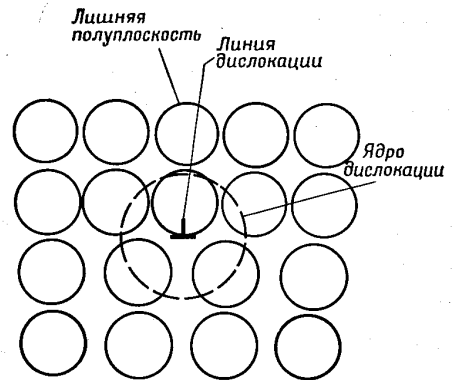
Если принять, что  $D_b$  описывается выражением вида

$$D_b = A \exp(Q/kT),$$

тогда, согласно этой трубочной модели,  $\partial \ln D_b / \partial (1/T)$  не изменяется с  $\theta$ , и при данной температуре  $D\delta$  пропорционально  $\sin(\theta/2)$ . Оба соотношения были экспериментально подтверждены в опытах по диффузии вдоль межзеренных границ в Ag [21]. Для большеугловых границ трубочная модель неприменима, поскольку в большеугловых границах дислокации как таковые (т. е. в виде дислокационных ядер, разделенных деформированной, но относительно совершенной решеткой) не существуют.

Детальная атомистическая модель процесса диффузии по межзеренным границам в настоящее время еще отсутствует. Однако, поскольку как ядро межзеренной границы, так и ядро дислокации представляют собой сильно искаженные области решетки, вполне может быть, что основные механизмы диффузии в обоих случаях аналогичны. Поэтому имеет смысл кратко рассмотреть имеющиеся работы по механизмам диффузии в ядрах краевых и винтовых дис-

локаций<sup>1</sup>. Модели, объясняющие особенности процессов диффузии в ядрах дислокаций, были разработаны в ряде недавно вышедших работ [129—131]. Согласно Ляву [130], в связи с ускоренной диффузией вдоль краевых дислокаций необходимо рассмотреть два отдельных процесса: механизм некоррелированной диффузии «по междоузлиям» и механизм коррелированной диффузии «по вакансиям». Чтобы разобраться в этих механизмах, рас-



Фиг. 4.20. Схематическое изображение чисто краевой дислокации в простой кубической структуре. Штриховой линией очерчена область ядра дислокации [130].

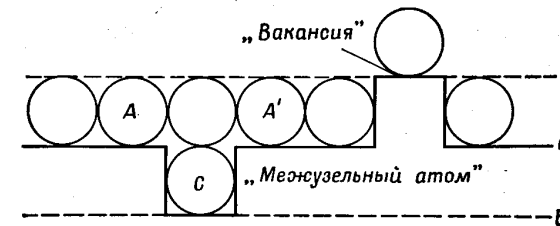
смотрим ядро дислокации в простой кубической решетке (фиг. 4.20). В случае краевой дислокации ядро дислокации можно определить [129] как последний (кристаллографический) ряд заполненных узлов лишней (вставленной) полуплоскости вместе с соседним параллельным ему рядом из вакантных узлов, в который эта полуплоскость будет прорастать при отрицательном переползании. (В этой модели подразумевается, что дислокация не расщеплена на частичные дислокации; в ней пренебрегается также и расщеплением ступенек. Эффекты расщепления будут рассмотрены ниже.)

Введем понятие «межузельный атом в ядре дислокации»<sup>2</sup> и определим его как атом, расположенный в вакантном ряду ядра (фиг. 4.21); под «вакансией в ядре дислокации» будем подразумевать пустой узел в заполненном ряду ядра. Если предположить, что обмен атомами с решеткой, окружающей ядро, происходит

<sup>1</sup> Процессы диффузии в ядрах краевых и винтовых дислокаций можно связать с диффузией вдоль границ наклона и кручения соответственно.

<sup>2</sup> Для удобства назовем его «межатомом» по аналогии с «адатомом» (адсорбированный атом). — Прим. перев.

сравнительно не часто (локальное равновесие по отношению к переползанию в любом направлении), тогда межатомы и вакансии в ядре будут возникать парами, а при контакте — взаимоуничтожаться. Из этой модели вытекает, что каждый раз, когда возникший в ядре межатом рекомбинирует с «чужой» вакансией (т. е. не с той, которая возникла одновременно с ним), в ядре дислокации будет возникать результирующий поток диффузии, направленный вдоль ядра. Когда межатом рекомбинирует с «родной» вакансией



Фиг. 4.21. Схема, иллюстрирующая понятия «межатом» и «вакансия» в ядре чисто краевой дислокации в простой кубической структуре [130]. Линии *a* и *b* отвечают границам ядра дислокации (см. фиг. 4.20); линия *c* проходит через центр ядра дислокации.

и если этот комплекс «вакансия—межатом» не участвовал в общем движении, поток диффузии не будет возникать. Следовательно, возникающий в ядре краевой дислокации поток диффузии связан с двумя процессами: движением межатомов и движением вакансий.

Если мы примем, что свободная энергия образования межатомов по крайней мере так же высока (вероятно, она выше), как и вакансии, тогда в среднем между двумя вакансиями в ядре дислокации будет не больше одного межатомов. Данный межатом не будет в среднем встречаться с другими межатомов на своем пути при диффузии вдоль ядра, и, следовательно, его движение будет некоррелированным. Аналогично движение самих вакансий также, по существу, процесс некоррелированный. Однако атомные перемещения, вызываемые движением вакансий, полностью коррелированы. Имеется всего один атомный ряд, в котором эта вакансия обладает высокой подвижностью, и прохождение вакансий вдоль этого ряда не оказывает влияния на последовательность расположения атомов в этом ряду.

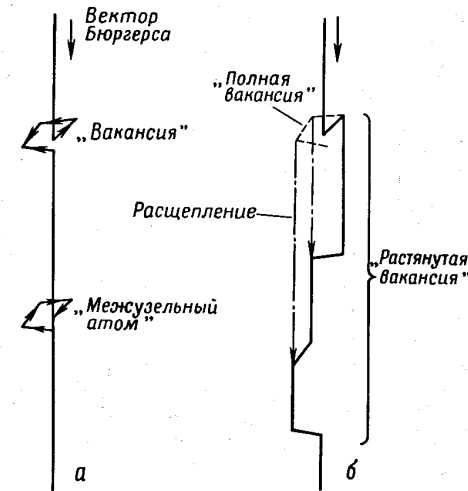
Вевер и др. [131] рассчитали ту часть результирующего потока диффузии вдоль ядра краевой дислокации, которая обусловлена движением межатомов, в сравнении с долей, обусловленной движением вакансий. Они нашли, что механизм диффузии, связанный с движением межатомов, может быть важным в г.ц.к.-метал-



лах только в том случае, если они имеют очень высокую энергию дефектов упаковки (т. е. в них отсутствует расщепление дислокаций на частичные дислокации Шокли). Следовательно, в большинстве г.ц.к.-металлов диффузия вдоль ядер дислокаций, вероятно, происходит с помощью механизма, связанного с движением вакансий. В тех случаях, когда энергия дефектов упаковки имеет низкое значение, межатомы и вакансии в ядре дислокации, вероятно, будут по крайней мере частично «расщепленными». Расщепленные вакансии (межатомы) в ядре дислокации можно представить на основе модели «растянутых ступенек» (extended jogs) [132]. Для образования или движения одного растянутого дефекта требуется кооперативное перемещение целого ряда атомов (в первом приближении численно равное ширине дефекта упаковки, деленной на диаметр атома), и такое кооперативное движение указывает на то, что процесс диффузии вдоль ядер краевых дислокаций должен характеризоваться довольно большой отрицательной энтропией активации.

Обсуждение диффузии вдоль чисто винтовых дислокаций требует трехмерного представления дефектов в ядре дислокации. Следуя принятым выше обозначениям, точечный дефект в ядре винтовой дислокации можно представить как одновитковую спираль атомных размеров; «шаг» спирали будет положительным (относительно направления вектора Бюргерса) для вакансии и отрицательным для межатомы (фиг. 4.22,а). Факты образования спиральных дислокаций при конденсации точечных дефектов и взаимодействии скользящих ступенек (glissile jogs) [134] свидетельствуют о том, что, вероятно, может происходить расщепление этих «совершенных», или «полных», точечных дефектов вдоль оси винтовой дислокации, даже когда сама винтовая дислокация остается «полной» (фиг. 4.22,б). Движение таких расщепленных дефектов происходит путем хотя и незначительных по величине, но *кооперативных* смещений большого числа атомов. Это приводит, как и в случае диффузии вдоль растянутой краевой дислокации, к большой отрицательной энтропии и малой энергии активации. Кроме того, хотя присутствие единичного витка спирали можно отождествить с присутствием единичного точечного дефекта, невозможно идентифицировать тот конкретно точечный дефект, который дал расщепленную спираль. В частности, движение растянутой спирали, возможно, соответствует не движению отдельного атома вдоль ряда межузельных позиций, а движению некоторой последовательности атомов, смещающихся (по одному за раз) в область ядра дислокации по «стафетному» (interstitialcy) механизму. Следовательно, движение растянутой ступеньки не будет оказывать влияния на последовательность расположения атомов вдоль ядра дислокации и соответственно *поток* атомов будет отсутствовать.

Рассмотренная модель развита для случая диффузии вдоль ядер дислокаций в решетке. Проведенные недавно машинные расчеты структуры межзеренных границ [22, 23, 144] показали, что некоторые большеугловые границы имеют определенное число непрерывных «каналов», атомная конфигурация которых в какой-то степени сходна со структурой ядер дислокаций. Поэтому представляется вероятным, что диффузия вдоль границ наклона в на-

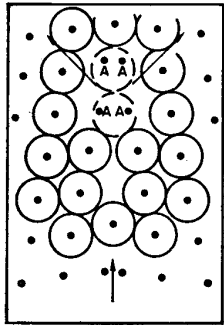


Фиг. 4.22. Схема, иллюстрирующая образование дефектов на полной чисто винтовой дислокации (а) и диссоциацию (расщепление) совершенных дефектов с образованием «растянутых» конфигураций (б) [130].

правлении, параллельном оси наклона, может происходить по механизму, аналогичному рассмотренному выше механизму диффузии вдоль ядра краевой дислокации. В пользу этого предположения говорят экспериментальные наблюдения [29], которые показали, что анизотропия диффузии по границам наклона плавно уменьшается по мере увеличения угла наклона (угла разориентации зерен), но сохраняется во всем интервале больших углов наклона. Если бы при переходе от малоугловых границ (с их трубочным механизмом диффузии) к большеугловым границам происходило изменение основного механизма диффузии, на графике зависимости степени анизотропии диффузии от угла наклона можно было бы ожидать появления разрывов (фиг. 4.3 — 4.5).

Структуры большеугловых границ наклона, полученные расчетным путем [22, 23, 144], ясно говорят о том, что свободный объ-

ем в некоторых границах наклона сосредоточивается в области каналов, проходящих параллельно оси наклона, т. е. для этих границ наклона следует ожидать анизотропии граничной диффузии. Далее, расчеты показывают, что число каналов и их поперечное сечение, а следовательно, и диффузионная проницаемость  $D\delta$  различны для различных границ. Этот результат находится в согласии с существованием минимумов диффузионной проницаемости



Фиг. 4.23. Образование «подвижных» атомов (штриховые кружки) в области границ зерен по Хейнесу и Смолуховскому [43]. Положение границы (86,6-градусной границы наклона [110]) показано вертикальной стрелкой.

(на графиках ориентационной зависимости граничной диффузии) при «особых» ориентационных соотношениях между зернами, а также с плавностью переходов между этими минимумами.

Довольно сходную модель предложили на несколько лет раньше Хейнес и Смолуховский [43], исходя из своих результатов по экспериментальному исследованию диффузии. Они рассмотрели (на основе модели жестких шаров) структуру межзеренных границ, соответствующих различным минимумам, наблюдаемым на графиках зависимости глубины проникновения диффузанта вдоль границы от угла разориентации зерен, и нашли четко выраженное различие в «рыхлости» различных границ. Они предположили, что именно это различие в рыхлости, пористости границ и обуславливает наблюдаемые различия в глубине проникновения. Эта идея объясняется более подробно на примере границы наклона [110] с углом наклона зерен  $86,6^\circ$  (фиг. 4.23). В этой грани-

це атомы  $A$  сдавлены соседями и имеют меньше половины нормального числа первых и вторых ближайших соседей. Поэтому предполагается, что вместо двух таких атомов остается один «подвижный» (mobile) атом, который не принадлежит ни к какому конкретно зерну. На фигуре такие «подвижные» атомы изображены в виде штриховых кружков. Некоторые из областей повышенной рыхлости, или каналов, слишком малы и не могут аккомодировать ни одного такого атома, располагающегося в местах несопряжения. Подсчитывая число подвижных атомов, Хейнес и Смолуховский нашли, что оно довольно хорошо коррелирует с глубиной проникновения Fe вдоль границ наклона в кристаллах Fe + 3%Si (фиг. 6).

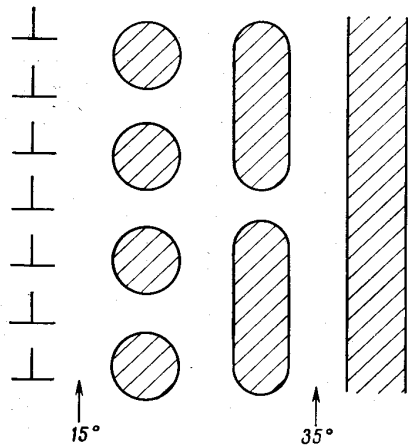
Из рассмотренных моделей диффузии вдоль межзеренных границ видно, что все они носят в значительной мере спекулятивный характер, хотя и представляется вполне вероятным, что по крайней мере в первом приближении они отражают действительную суть

этого явления. Для более глубокого проникновения в суть основных процессов пограничной диффузии могут быть использованы экспериментальные методы, подобные тем, которые были использованы для установления механизмов диффузии в совершенной решетке. В настоящее время имеется только одна экспериментальная работа подобного рода. Грэхэм [135] исследовал изотопный эффект при диффузии вдоль границ зерен в Fe при 729 и 1121°C. Полученные им результаты указывают, что коэффициент диффузии не зависит от массы диффундирующих атомов и что, следовательно, скорость процесса переноса в ядре границы не зависит от колебательной энергии диффундирующих атомов. Этот результат можно согласовать с механизмами диффузии, рассмотренными выше. Можно предположить, что скорость движения «вакансий» и «межатомов» вдоль канала в межзеренной границе (или вдоль ядра дислокации) не зависит сколько-нибудь существенно от энергии атома, который должен совершать перескок (например, перескок межатомов  $C$  на фиг. 4.21 из одной устойчивой позиции в следующую вдоль края экстраплоскости). Обычно принимается, что перескок происходит, когда атом накапливает энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера, отделяющего его от соседней устойчивой позиции. Однако можно предположить также, что перескок будет происходить, если по той или иной причине энергетический барьер исчезнет на короткое время. Это может случиться, например, если атом  $A$  или  $A'$  (фиг. 4.21) сместится вверх: в результате этого энергетический барьер для межатомов  $C$  понизится настолько, что последний сможет сместиться влево или вправо. В этом случае частота перескоков не является функцией массы диффундирующего атома и, следовательно, изотопный эффект наблюдаться не должен.

Смолуховский [136] и Ли [137] предложили модели пограничной диффузии, основанные на дислокационных моделях большеугловых межзеренных границ. Смолуховский [136] наблюдал, что глубина проникновения вдоль малоугловых границ наклона (с углом разориентации зерен меньше  $10^\circ$ ) не превышает глубины проникновения в объем зерен<sup>1</sup>. Однако при больших углах разориентации глубина проникновения вдоль границы быстро увеличивается. Чтобы объяснить это наблюдение, Смолуховский предложил модель структуры межзеренной границы, которая в какой-то мере подобна островковой модели Мотта (гл. 1) и дислокационной модели Ли. Он рассмотрел только случай границ наклона, хотя совершенно очевидно, что эта модель может быть распространена и на более сложные границы. При очень малых углах разориентации зерен межзеренная граница рассматривается в виде

<sup>1</sup> Возможно, этот результат объясняется лишь недостаточной разрешающей способностью использованного им метода исследования диффузии.

параллельного строя дислокаций, ядра которых действуют как дорожки повышенной диффузионной проницаемости. Однако поперечное сечение ядер дислокаций слишком мало и плотность дислокаций слишком низка, чтобы этим можно было объяснить заметное увеличение скорости диффузии в направлении, параллельном оси наклона. Предполагается, что, когда угол наклона превышает  $\sim 15^\circ$ , происходит «конденсация» отдельных групп дислокаций с образованием «больших» дислокаций, которые можно рассмат-



Фиг. 4.24. Изменения структуры границы, которые происходят при увеличении угла разориентации зерен согласно модели Смолуховского [136]. Заштрихованные участки соответствуют сильно искаженным областям, незаштрихованные — областям слабого искажения решетки (в которых не нарушается закон Гука).

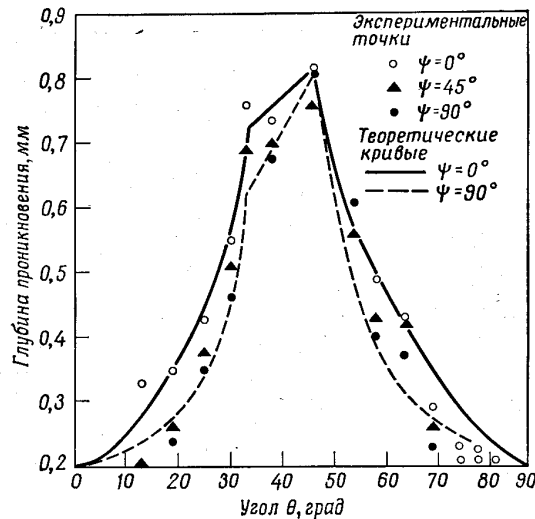
ривать как «сверхдислокации» (фиг. 4.24). Благодаря этому «процессу конденсации» дислокаций увеличивается эффективное поперечное сечение межзеренной границы и, следовательно, наблюдается повышенная диффузионная проницаемость в плоскости границы. «Большие» дислокации все еще отделены друг от друга областями сравнительно неискаженной решетки. С увеличением угла наклона размер конденсированных дислокационных групп увеличивается. Образуются более протяженные области повышенной проницаемости. Все большая площадь границы состоит из сконденсировавшихся дислокаций, пока (при углах разориентации зерен больше  $35^\circ$ ) область структурного рассогласования не станет непрерывной. Этот процесс образования отдельных областей конденсации дислокаций и в конечном счете непрерывной об-

ласти рассогласования решеток почти совершенно аналогичен «слиянию» ядер дислокаций в модели Ли [137] (ср. фиг. 6.16, стр. 233). Граница, состоящая из сконденсировавшихся дислокационных ядер, разделенных областями почти совершенной решетки, сходна и с моделью Мотта, в которой граница состоит из областей хорошего и плохого сопряжения. Когда угол разориентации зерен превышает  $35^\circ$ , непрерывная область несоответствия охватывает всю границу (граница представляется в этом случае в виде изотропной пластины, имеющей «ядерную» структуру), и, следовательно, можно ожидать, что в таких границах диффузия будет изотропной. Это предсказание находится в явном противоречии с наблюдаемой экспериментально анизотропией граничной диффузии при любых углах наклона. Кроме того, предположение об образовании «сверхдислокаций» не подтверждается исследованиями, проведенными с помощью автоионной и электронной микроскопии, и измерениями энергии межзеренных границ.

Основная идея модели Ли заключается в представлении большеугловой межзеренной границы в виде плотного ряда дислокаций. Пока угол наклона мал, ядра дислокаций, образующих границу, мало отличаются от ядер изолированных дислокаций (фиг. 6.16). С увеличением угла разориентации зерен ядра дислокаций, образующих границу, начинают увеличиваться в размере и изменяются по форме: по мере того как начинает сказываться взаимное притяжение ядер, сечение их из кругового превращается в эллиптическое. При некотором критическом угле наклона ядра начинают касаться друг друга и после этого объединяются в непрерывную пластину, которую можно рассматривать как «ядро границы». В свете этой модели диффузию в направлении, параллельном дислокациям, в границах, отвечающих сравнительно небольшим углам разориентации зерен, все еще можно объяснить на основе повышенной диффузионной проницаемости дислокационных трубок, так как при малых углах наклона сечения дислокационных ядер изменяются незначительно. Однако, согласно этой модели, можно ожидать, что до того, как ядра дислокаций начнут соприкасаться, будет наблюдаться увеличение трубочной диффузии, но после того, как они сольются и образуется сплошная пластина, диффузионная проницаемость границы не должна изменяться с изменением угла разориентации зерен и (если материал изотропен) должна исчезнуть анизотропия диффузии. Этот результат противоречит описанным выше наблюдениям анизотропии пограничной диффузии.

Фиг. 4.25 показывает глубину проникновения, рассчитанную по модели Ли [137], в сравнении с экспериментальными данными Кулинга и Смолуховского [32]. Согласие такое хорошее, какого вряд ли можно было ожидать. Необходимо, однако, отметить, что модель Ли по крайней мере по двум пунктам даже качественно противоречит экспериментам. Во-первых, согласно этой модели,

диффузия вдоль большеугловых границ должна иметь изотропный характер, и, во-вторых, она не предсказывает возможности существования минимумов на кривых, характеризующих зависимость диффузионной проницаемости границ от ориентационного соотношения между зернами. Ранее было показано (стр. 134), что диффузионная проницаемость границ не изотропна и что имеются экспери-

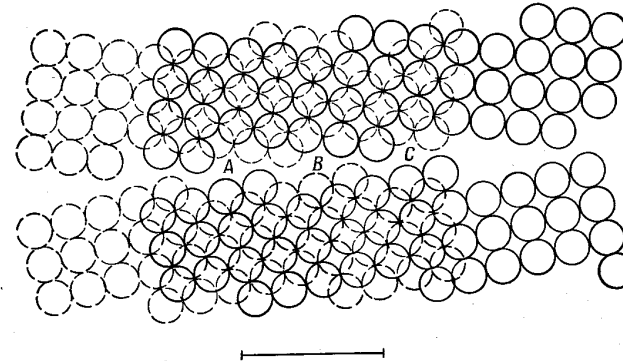


Фиг. 4.25. Диффузия серебра вдоль границ зерен в меди. Кружки представляют данные измерений Кулинга и Смолуховского [32]; сплошная линия — кривая, рассчитанная на основе модели Ли [137];  $\psi$  — угол между осью наклона и направлением диффузии в плоскости границы.

ментальные доказательства (см., например, фиг. 4.10) существования минимумов на кривых ориентационной зависимости диффузии. Результаты недавно проведенных машинных расчетов микроскопической структуры межзеренных границ в г.ц.к.-кристаллах [22, 23, 144] показали, что в границах имеются сквозные «каналы». Структура одной из таких границ приведена на фиг. 4.26. На участках *A*, *B* и *C* в ней имеется сравнительно большой свободный объем. Следовательно, можно ожидать [144], что диффузия вдоль такой границы в существенной мере будет происходить вдоль этих каналов, подобно диффузии вдоль ядер дислокаций.

Джифкинс [138] недавно предпринял попытку более количественного описания диффузии по границам зерен. Его работа основана на модели межзеренной границы, в которой граница пред-

ставляется состоящей из островков хорошего атомного сопряжения, разделенных каналами претерпевших релаксацию вакансий (гл. 1). Энергия такой границы обусловлена энергией деформации островков хорошего сопряжения и энергией, связанной с вакансионными каналами. Чтобы получить количественную оценку коэффициента диффузии по границам зерен, необходимо ввести некоторые упрощения. Диффузионную проницаемость реальной грани-



Фиг. 4.26. Симметричная граница наклона [100] между двумя г.ц.к.-кристаллами. Угол разориентации кристаллов  $22,6^\circ$ . Один слой атомов показан сплошными кружками, другой — штриховыми. Величина периода повторяемости границы в плоскости чертежа равна длине отрезка, приведенного в нижней части фигуры. Вдоль областей, отмеченных буквами *A*, *B* и *C*, может происходить ускоренная диффузия примесей в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа, благодаря наличию в этих областях большого свободного объема [144].

цы можно оценить, рассчитывая скорость пограничной диффузии для следующих двух предельных случаев: 1) вся энергия межзеренной границы сконцентрирована в областях несопряжения (вдоль вакансионных каналов), а в островках хорошего сопряжения соответствие решеток является совершенным (упругая деформация отсутствует); 2) вся энергия границы представляет собой энергию упругой деформации островков хорошего сопряжения (с вакансионными каналами энергия не связана). Диффузионное поведение реальных межзеренных границ должно быть промежуточным между этими случаями. В случае 1, когда имеются только совершенные вакансионные каналы, коэффициент диффузии можно оценить следующим образом. Для того чтобы продвинуть выделенный атом, необходимо создать вакансию по соседству с ним; далее он может двигаться очень легко вдоль вакансионного канала. Пусть энер-

гии образования вакансии и ее движения будут  $E_f$  и  $E_m$  соответственно, тогда коэффициент диффузии

$$D = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right).$$

Поскольку предполагается, что при движении в вакансионном канале  $E_m \approx 0$ , получаем

$$D \approx \text{const} \cdot \exp\left(\frac{0,5Q_0}{kT}\right),$$

потому что  $E_f \approx 0,5Q_0$ , где  $Q_0$  — энергия активации объемной диффузии.

Приблизительно таким же способом энергию активации для случая 2 можно оценить в  $0,8Q_0$ . Следовательно, энергия активации граничной диффузии  $Q$  должна быть, согласно модели Джифкинса,

$$0,5Q_0 < Q < 0,8Q_0.$$

Карлсон [139] разработал статистическую теорию самодиффузии по границам зерен в металлах, исходя из предположения, что граница имеет разупорядоченную дефектную структуру, подобную структуре жидкости. Основные дефекты, обеспечивающие процесс граничной самодиффузии, представляют собой комплексы, которые состоят из четырех атомов, занимающих шесть узлов дефектной решетки. Предполагается, что процесс диффузии происходит в результате перемещения этих конфигураций. Модель эта в какой-то степени аналогична модели Кё [140], и, следовательно, к ней применимы критические замечания, аналогичные сделанным по поводу модели Кё (см. раздел о затухании колебаний на границах в гл. 8).

Борисов и др. [141] предприняли попытку установить связь между повышенной подвижностью атомов в границе и величиной энергии межзеренной границы. Они показали, что между энергией границы  $E$  и коэффициентом граничной диффузии  $D$  имеется следующее соотношение (при условии, если выполняются рассматриваемые ниже допущения):

$$E = \frac{kT}{aa^2} m \left( \ln \frac{D\delta}{aD'\lambda^a} - \ln m \right), \quad (5)$$

где  $m$  — число атомных слоев, образующих границу;  $a$  — среднее расстояние между равновесными положениями атомов в границе или решетке (принимается, что эти расстояния одинаковы);  $\delta$  — толщина границы;  $D'$  — коэффициент объемной диффузии;  $\alpha$  и  $\lambda$  — константы ( $\lambda$  связана с нормальной частотой колебаний атомов и потенциальными энергиями атома в равновесном и активирован-

ном состоянии). При выводе этого соотношения было принято, что расположение атомов в области границы такое же, как в решетке, и что граница отличается от решетки только концентрацией вакансий и временем жизни атомов в сидячем положении. Чтобы вывести уравнение (5), требуется знать соотношение между временами «оседлой жизни» атомов в границе  $\tau_1$  и в решетке  $\tau_2$ . Если процесс диффузии как в решетке, так и в границе происходит по одному и тому же механизму, можно показать [142], что упомянутые времена жизни связаны с соответствующими коэффициентами диффузии следующим выражением:

$$\frac{D}{D'} = \left( \frac{\tau_1}{\tau_2} \right)^\alpha, \quad (6)$$

где  $\alpha = 1$  для диффузии по межузельному механизму и  $\alpha = 2$  для вакансионного механизма диффузии. Вывод уравнения (5) основывается на справедливости уравнения (6).

В настоящее время не все допущения, делаемые при выводе уравнений (5) и (6), могут быть проверены; однако недавно было показано [143], что довольно большое число экспериментальных данных по граничной диффузии и энергии границ находится во вполне хорошем согласии с уравнением (5).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mehl R. F., *Trans. AIME*, **122**, 11 (1936).
2. Amelinckx S., Dekeyser W., *Solid State Physics*, **8**, 325 (1959).
3. Shewmon P., *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, N. Y., 1963, p. 164; Шьюмон П., *Диффузия в твердых телах*, изд-во «Металлургия», М., 1966.
4. Le Claire A. D., *Progr. in Metal Phys.*, eds. Chalmers B. and King R., Pergamon Press, vol. 4, p. 265 (1953); есть перевод: УФМ, вып. 1, стр. 224, Metallurgizdat, 1956.
5. McLean D., *Grain Boundaries in Metals*, Oxford, Clarendon Press, 1957, p. 219; есть перевод: Маклин Д., *Границы зерен в металлах*, Metallurgizdat, М., 1960.
6. Weinberg F., *Progr. Met. Phys.*, **8**, 105 (1959).
7. Queisser H. J., Hubner K., Shockley W., *Phys. Rev.*, **123**, 1245 (1961).
8. Vardim R. G., Achter M. R., *Trans. AIME*, **245**, 178 (1969).
9. Le Clair A. D., *Brit. J. Appl. Phys.*, **14**, 351 (1963).
10. Maneri C. S., Milford F. J., *US Govern. Res. Rept.*, 37,70-AD-265441 (1962).
11. Leymonie C., Lacombe P., *Radioactive Tracer in Physical Metallurgy*, Chapman and Hall, London, 1963, p. 81.
12. Fisher J. C., *J. Appl. Phys.*, **22**, 74 (1951).
13. Whipple R. T. P., *Phil. Mag.*, **45**, 1225 (1954).
14. Борисов В. Т., Любов Б. Я., *ФММ*, **1**(2), 298 (1956).
15. Ferguson J. E., Ковалев Г. М., Ратнер А. М., *ФММ*, **10**, 45 (1960).
16. Levine H. S., MacCallum C. J., *J. Appl. Phys.*, **31**, 595 (1960).
17. Roe G. M., *Phys. Rev.*, **83**, 871 (1951).
18. Suzuoka T., *Trans. Japan Inst. Met.*, **2**, 25 (1961).
19. Le Claire A. D., *Phil. Mag.*, **42**, 468 (1951).
20. Karstensen F., *Z. Naturf.*, **14A**, 1031 (1959).
21. Turnbull D., Hoffman R., *Acta Met.*, **2**, 419 (1954).

22. Weins M., Chalmers B., Gleiter H., Ashby M., *Scripta Met.*, 3, 601 (1969).
23. Weins M., Gleiter H., Chalmers B., *Scripta Met.*, 4, 235 (1970).
24. Герцирикен С. Д., Дехтяр И. Я., Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, Физматгиз, М., 1960.
25. Fukushima E., Ookawa A., *J. Phys. Soc. Japan*, 10, 970 (1955).
26. Fukushima E., *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 139 (1957).
27. Askill J., *Appl. Phys. Letters*, 9, 82 (1966).
28. Gibbs G. B., *Phys. Stat. Solidi*, 16, K27 (1966).
29. Hoffman R., *Acta Met.*, 4, 97 (1956).
30. Hendrickson A. A., Machlin E. S., *Trans. AIME*, 200, 1035 (1954).
31. Cahn R. W., *J. Inst. Met.*, 76, 121 (1949).
32. Couling S. R. L., Smoluchowski R., *J. Appl. Phys.*, 25, 1538 (1954).
33. Okkerse B., Tiedema T., Burgers W. G., *Acta Met.*, 3, 300 (1955).
34. Achter M. R., Smoluchowski R., *J. Appl. Phys.*, 22, 1260 (1951).
35. Austin A. E., Richards N. A., *J. Appl. Phys.*, 32, 1462 (1961).
36. Архаров В. И., Пеньтина А. А., *ФММ*, 5(1), 68 (1957).
37. Yukawa S., Sinnott M. J., *Trans. AIME*, 203, 996 (1955).
38. Yukawa S., Sinnott M. J., *Trans. AIME*, 215, 338 (1959).
39. Flanagan R., Smoluchowski R., *J. Appl. Phys.*, 23, 785 (1952).
40. Achter M. R., Smoluchowski R., *Phys. Rev.*, 83, 163 (1951).
41. Upthegrove W. R., Sinnott M. J., *Trans. ASM*, 50, 1031 (1958).
42. Love G. R., Shewmon P. G., *Acta Met.*, 11, 899 (1963).
43. Haynes C. W., Smoluchowski R., *Acta Met.*, 3, 130 (1955).
44. Freyher K. G., Bruggeman G., *Trans. AIME*, 239, 1222 (1967).
45. Forsyth P. J. E., Metcalfe G. J., King R., Chalmers B., *Nature*, 158, 875 (1946).
46. Guy A. G., Barrett C. S., Mehl R. F., *Met. Techn.*, 1948, Techn. Publ., No. 2341.
47. Gruhl W., Wassermann G., *Metall.*, 5, 93, 141 (1951).
48. Lange W., Jurisch M., *Phys. Stat. Solidi*, в печати; Jurisch M., диссертация (Ph. D.), Freiberg (Sachsen), 1969.
49. Gruhl W., *Metall.*, 9, 1953 (1955).
50. Bernhardt W., Erdmann-Jesnitzer F., *Z. Metallk.*, 51, 364 (1960).
51. Gruhl W., Ammann D., *Acta Met.*, 3, 347 (1955).
52. Cahn J. W., *Acta Met.*, 4, 217 (1956).
53. Turnbull D., *Acta Met.*, 3, 55 (1955).
54. Wood M., Hellawell A., *Acta Met.*, 9, 428 (1961).
55. Toney S., Aaronson H. I., *Trans. AIME*, 221, 909 (1961).
56. Rostoker W., McCaughey J. M., Markus H., *Embrittlement by Liquid Metals*, Reinhold Publ. Co., London (Chapman and Hall), New York, 1960.
57. Bishop G. H., Addis B. F., Steidel C. A., Spencer C. W., *Trans. AIME*, 224, 1299 (1962).
58. Bishop G. H., *Trans. AIME*, 242, 1343 (1968).
59. Brehm W. F., Gregg J. L., Li C. Y., *Trans. AIME*, 242, 1205 (1968).
60. Stark J. P., Upthegrove W. R., *Trans. ASM*, 59, 479 (1966).
61. Hoffman R. E., Turnbull D., *J. Appl. Phys.*, 22, 634 (1951).
62. Герцирикен С. Д., Цицилиано Д. Д., *ФММ*, 6(1), 89 (1958).
63. Siffkin L., Lazarus D., Tomizuka T., *J. Appl. Phys.*, 23, 1032 (1952).
64. Sobaszek A., *Nucleonika*, 13, 279 (1968).
65. Wajda E. S., Shirn G. A., Huntington H. B., *Acta Met.*, 3, 39 (1955).
66. Герцирикен С. Д., Яценко Т. К., Сластникова Л. Ф., Вопросы физики металлов и металловедения, Киев, 1959, № 9, стр. 154.
67. Бокштейн С. З., Кишкин С. Т., Мороз Л. М., Conf. Int. Radioisotopes. UNESCO, Paris, Mem. RIC193.
68. La Combe P., Guiraldeno P., Leymonie C., *Radioisotopes in the Physical Science Industries*, Vienna, 1963, IAEA, p. 179.
69. Бокштейн С. З., Кишкин С. Т., Мороз Л. М., Исследование строения металлов методом радиоактивных изотопов, М., Оборонгиз, 1959.

70. Борисов В. Т., Голиков В. М., Щербединский Г. В., *ФММ*, 17 (6), 881 (1964).
71. Guiraldeno P., Lacombe P., *Acta Met.*, 13, 51 (1965).
72. James D. W., Leak G. M., *Phil. Mag.*, 12, 491 (1965).
73. Leymonie C., Adda Y., Kiriaepenko A., Lacombe P., *Compt. Rend.*, 248, 1512 (1959).
74. Leymonie C., Lacombe P., *Rev. Met.*, 56, 74 (1959).
75. Герцирикен С. Д., Прянишников М. П., Исследования по жаропрочным сплавам, М., АН СССР, т. 4, стр. 123 (1959).
76. Leymonie C., диссертация, Faculty des Sci. Univers. de Paris, 1959.
77. Герцирикен С. Д., Яценко Т. К., *ФММ*, 12, 135 (1961).
78. Wazzan A. R., *J. Appl. Phys.*, 36, 3596 (1965).
79. Lange W., Hassner A., Mischer G., *Phys. Stat. Solidi*, 5, 63 (1964).
80. Okkerse B., *Acta Met.*, 2, 551 (1954).
81. Bergner D., Lange W., *Phys. Stat. Solidi*, 18, 67 (1966).
82. Lange W., Bergner D., *Phys. Stat. Solidi*, 2, 1410 (1962).
83. Hässner A., Voigt G., *Z. Metallk.*, 59, 559 (1968).
84. Ghoshtagore R. N., *Phys. Rev.*, 155, 603 (1967).
85. Федоров Г. Б., Смирнов Е. А., *Металлургия и металловедение чистых металлов*, Атомиздат, вып. 6, стр. 181 (1967).
86. Федоров Г. Б., Смирнов Е. А., Жомов Ф. И., *Металлургия и металловедение чистых металлов*, Атомиздат, вып. 5, стр. 92 (1966).
87. Wajda E. S., *Acta Met.*, 2, 184 (1954).
88. Voigtmann F., диссертация, Дрезден, 1961.
89. Герцирикен С. Д., Рево А. Л., *ФММ*, 9(4), 578 (1960).
90. Austin A. E., Richards N. A., Wood E., *J. Appl. Phys.*, 37, 3650 (1966).
91. Aucoutier M., Lacombe P., *Cobalt*, 28, 121 (1965).
92. Huntz A. M., Aucoutier M., Lacombe P., *Compt. Rend.*, C265, 554 (1957).
93. Suzuoka T., *Trans. Japan. Inst. Met.*, 2, 176 (1961).
94. Langmuir I., *J. Franklin Inst.*, 217, 543 (1934).
95. Guiraldeno P., Lacombe P., *Acta Met.*, 11, 151 (1963).
96. Архаров В. И., Гольдштейн Т. Ю., Докл. АН СССР, 66, 113 (1949).
97. Архаров В. И., Ивановская С. И., Скорняков Н. Н., Докл. АН СССР, 89, 669 (1953).
98. Архаров В. И., Пеньтина А. А., *ФММ*, 5 (1), 68 (1957).
99. Архаров В. И., Гольдштейн Т. Ю., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 11, стр. 81 (1950).
100. Архаров В. И., Ивановская С. И., Скорняков Н. Н., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 16, стр. 69 (1955).
101. Пеньтина А. А., *ФММ*, 4(3), 122 (1957).
102. Архаров В. И., Клоцман С. М., Тимофеев А. Н., *ФММ*, 5(2), 367 (1957); 6(2), 255 (1958); 8(5) 709 (1959).
103. Архаров В. И., Юников Б. А., Докл. АН СССР, 94, 1057 (1954).
104. Архаров В. И., Юников Б. А., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 16, стр. 62 (1955).
105. Любченко А. П., Шерман Д. Г., Удовиков В. И., *ФММ*, 15 (2), 295 (1963).
106. Thümmeler F., *Planseeberichte*, 6, 2 (1958).
107. Leymonie C., Lacombe P., *Mem. Sci. Rev. Met.*, 57, 285 (1960).
108. Bradford S. A., *Trans. AIME*, 230, 1400 (1964).
109. Pavlik J. E., Paxton H. W., неопубликованные данные см. Westbrook H., *Met. Rev.*, 9, 415 (1964).
110. Неманов С. А., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 11, стр. 90 (1950).
111. Sartrell J. A., Bendel S. H., Li C. H., *Trans. AIME*, 218, 809 (1960).
112. Guiraldeno P., Lacombe P., Proprietes des Joints de Grains, 4e Colloq. de Saclay, 1961, Paris, Presses Universitaires de France, p. 105.
113. Goux C., Montuelle J., *Compt. Rend.*, 246, 1691 (1958).
114. Клоцман С. М., Тимофеев А. Н., Трахтенберг И. Ш., *ФММ*, 20, 78 (1965).

115. Condit R. H., Holt J. B., Meeting of the Amer. Chem. Soc., Chicago, April 1964.
116. Palmberg P. W., Rhodin T. N., *J. Appl. Phys.*, **39**, 2425 (1968).
117. Inman M. C., McLean D., *Proc. Roy. Soc.*, **A273**, 538 (1963).
118. Архаров В. И., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 8, стр. 54 (1946).
119. McLean D., *J. Inst. Met.*, **81**, 121 (1952—1953).
120. Hopkin L. M. T., *J. Inst. Met.*, **84**, 102 (1955—1956).
121. Архаров В. И., Скорняков Н. Н., *Докл. АН СССР*, **89**, 841 (1953).
122. Архаров В. И., Скорняков Н. Н., *Труды ИФМ УФАИ СССР*, вып. 16, стр. 75 (1955).
123. Hondros E. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A286**, 479 (1965).
124. Архаров В. И., Ивановская С. И., Колесникова Н. М., Фофанова Т. А., *ФММ*, **2**, 56 (1956).
125. Inman M. C., Tipler H. R., *Acta Met.*, **6**, 73 (1958).
126. Грузин П. Л., Мураль В. В., *ФММ*, **16** (4), 551 (1963).
127. Cohen J. B., Hurlich A., Jacobsen A., *Trans. ASM*, **39**, 109 (1947).
128. Stark J. P., Upthegrove W. R., *Trans. ASM*, **59**, 486 (1966).
129. Lothe J., *J. Appl. Phys.*, **30**, 1077 (1960).
130. Love G. R., *Acta Met.*, **12**, 731 (1964).
131. Wever O. H., Adam P., Froberg G., *Acta Met.*, **16**, 1289 (1968).
132. Friedel J., Dislocations, Pergamon Press, 1964; есть перевод: Ж. Фридель, Дислокации, изд-во «Мир», М., 1967.
133. Pound G. M., Bitler W., Paxton H., *Phil. Mag.*, **6**, 473 (1961).
134. Seeger A., Schiller P., *Acta Met.*, **10**, 348 (1962).
135. Graham D., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **11**, 331 (1966).
136. Smoluchowski R., *Phys. Rev.*, **87**, 482 (1952).
137. Li J. C. M., *J. Appl. Phys.*, **32**, 525 (1961).
138. Gifkins R. G., *Mat. Sci. and Eng.*, **2**, 181 (1967).
139. Carlson C. M., US Govt. Res. Rept., **40**, 77 (1965); AD 615519.
140. Kê T. S., *J. Appl. Phys.*, **20**, 274 (1949).
141. Борисов В. Т., Голиков В. М., Щербединский Г. В., *ФММ*, **17**(6), 881 (1964).
142. Борисов В. Т., Голиков В. М., Щербединский Г. В., «Проблемы металлургии и физики металлов», Металлургиздат, 1962, стр. 501.
143. Pelleg J., *Phil. Mag.*, **14**, 595 (1966).
144. Weins M., Gleiter H., Chalmers B., *J. Appl. Phys.*, **42**, 2639 (1971).
- 145\*. Kamdar M. H., Embrittlement by liquid metals, *Progr. Mater. Sci.*, **15** (4), 289—374 (1973).

## ПЛАВЛЕНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Плавлением границ зерен называют плавление областей границ при температуре  $T_0$ , которая ниже точки плавления объемного материала  $T_m$ . Ниже  $T_0$  как зерна, так и границы находятся в твердом состоянии, в то время как между  $T_0$  и  $T_m$  поликристаллический образец содержит между твердыми зернами жидкие (расплавленные) границы. Выше  $T_m$  плавятся как границы, так и зерна (объемный материал). Поскольку плавление границ зерен иногда путают с понижением точки плавления из-за присутствия границ, целесообразно обратить внимание на различие между этими явлениями. Плавление границы зерна — это преимущественное плавление области границы (объемный материал остается в твердом состоянии), в то время как второе явление — это понижение точки плавления всего образца из-за присутствия поверхностей. Наличие границ зерен (или внутренних поверхностей) снижает равновесную температуру плавления кристалла точно так же, как любая другая структурная особенность, которая увеличивает его свободную энергию. Для макроскопических образцов с зернами размером порядка нескольких микрон или более понижение точки плавления незначительно ( $\leq 10^{-4}^\circ\text{C}$ ), однако для очень тонких образцов ( $10^2 - 10^3 \text{ \AA}$ ) понижение точки плавления существенно (составляет несколько градусов) [1].

В последние годы вопрос о плавлении границ зерен рассматривался в ряде обзоров [2—4]. Поэтому читателя, интересующегося деталями ранних исследований, мы отсылаем к этим обзорам и оригинальным публикациям. Результаты ранних исследований будут обсуждаться здесь лишь постольку, поскольку это необходимо для оценки существующего уровня наших знаний о плавлении границ зерен. Мы ознакомимся вначале с теоретическими представлениями о плавлении границ зерен, так как это может облегчить в некоторой степени последующее обсуждение экспериментальных результатов.

## 5.1. Теория плавления границ зерен

Теоретические аспекты плавления границ зерен впервые довольно подробно обсуждались Шьюмоном [5]. Он пытался показать, что плавление границ зерен невозможно по термодинамическим

соображениям. Поскольку до сих пор имеются некоторые разногласия по вопросу о том, возможно или невозможно плавление границ зерен, мы резюмируем аргументы Шьюмона. Рассмотрим для этой цели бикристалл, содержащий плоскую большеугловую границу, которая не может снизить площадь своей поверхности путем миграции. В модели Шьюмона граница рассматривается как самостоятельная фаза, расположенная между двумя кристаллами. Химический потенциал  $\mu_i$   $i$ -й компоненты в такой системе определяется, согласно Херингу [6], уравнением

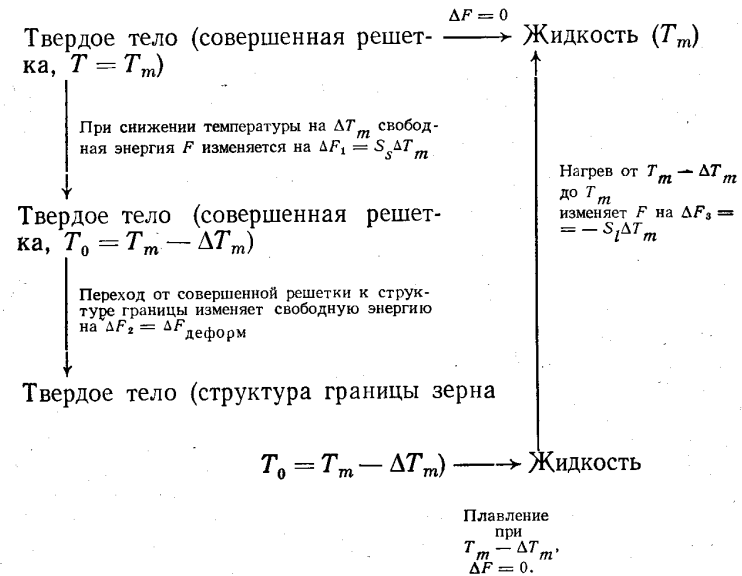
$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, N_j, N_e, \text{деформация}}, \quad (1)$$

где  $N_i$  и  $N_j$  — число атомов  $i$ -й и  $j$ -й компонент,  $N_e$  — число элементарных ячеек,  $T$  — температура и  $G$  — свободная энергия Гиббса. Когда система находится в равновесии<sup>1</sup>, химический потенциал  $\mu_i$  одинаков во всех фазах, т. е. не зависит от положения. Он не должен изменяться, в частности, при переходе из области границы в зерно. При медленном повышении температуры с сохранением равновесного распределения растворенных атомов и дефектов решетки точку плавления можно определить как температуру, при которой химические потенциалы различных компонент в твердой и жидкой фазах одинаковы. Поскольку в твердой фазе химический потенциал не зависит от положения, Шьюмон делает вывод о том, что граница и зерна должны достигать равновесия с жидкостью одновременно. Так как внутренние области зерна находятся в равновесии с жидкостью лишь при температуре плавления  $T_m$ , граница зерна должна приходить в равновесие с жидкостью при той же температуре. Следовательно, точка плавления границы совпадает с точкой плавления объема зерна. Эти аргументы сохраняют силу даже в том случае, когда имеет место сегрегация примесей по границам зерен. До тех пор пока сегрегация остается равновесной, температура плавления границ должна совпадать с температурой плавления зерен. Плавление границ зерен, если оно в действительности имеет место, обусловлено, согласно Шьюмону, неравновесными эффектами, например неравновесной сегрегацией растворенных атомов на границах зерен. Другие явления, которые можно отнести к плавлению границ зерен: быстрое снижение механической прочности областей границ вблизи точки плавления или быстрое зарождение и рост жидкой фазы в этих областях, — обусловлены, согласно Шьюмону, особой структурой и составом этих областей.

<sup>1</sup> Вопрос о равновесии системы двух кристаллов и границы зерна между ними обсуждался Ли. Его аргументы будут рассмотрены ниже.

Ли [7] поставил под сомнение доводы Шьюмона на следующем основании. Границу можно рассматривать как сильно деформированную область кристалла. Благодаря этой деформации точка плавления  $T_0$  материала границы будет ниже, чем у недеформированной решетки. Пленка жидкого материала, которая образуется на границах при  $T_0$ , не находится в равновесии с зернами, свободными от деформации. Другими словами, если жидкую пленку между зернами изолировать, то она необратимо перейдет в твердое состояние, свободное от деформации. Но если эта пленка остается между зернами, она может затвердеть обратимо и вновь превратиться в границу, находящуюся в деформированном состоянии.

Для того чтобы рассчитать понижение температуры плавления границы зерна относительно температуры плавления объема ( $\Delta T_m = T_m - T_0$ ), Ли рассмотрел следующий цикл процессов:



Здесь  $T$  — температура,  $S_s$  и  $S_l$  — энтропии твердой и жидкой фаз соответственно. Вывод уравнений для  $\Delta F_1$ ,  $\Delta F_2$  и  $\Delta F_3$  связан с некоторыми предположениями, которые обоснованы лишь для малых  $\Delta T$ . В точке  $T = T_m$  твердая и жидкая фазы находятся в равновесии, поэтому разница свободных энергий между этими фазами  $\Delta F$  равна нулю. Из условия

$$\Delta F_1 + \Delta F_2 + \Delta F_3 = 0 \quad (2)$$



имеем

$$\Delta T_m = T_m \frac{\Delta F_{\text{деформ}}}{\Delta H_f}, \quad (3)$$

где  $\Delta H_f$  — скрытая теплота плавления. При температуре плавления границы ( $T_0 = T_m - \Delta T_m$ ) твердая и расплавленная границы находятся в равновесии. Следовательно,

$$\Delta T_m = T_m \frac{\gamma - \gamma'}{M \Delta H_f}, \quad (4)$$

где  $\gamma$  — свободная энергия на единицу площади твердой границы;  $\gamma'$  — свободная энергия двух поверхностей раздела, образованных жидкой границей и зернами;  $M$  — количество материала внутри границ (на единицу объема), которое превращается в жидкость в точке  $T_0$ . Следует, однако, иметь в виду, что приближение, использованное выше, является все-таки достаточно грубым и отчасти противоречивым.

Очевидно, что для расчета действительной точки плавления границы зерна необходимо знать энергию поверхности раздела между расплавленной границей и твердыми зернами. Но даже если эта энергия неизвестна, из данных по плавлению границ можно сделать ряд выводов относительно их структуры. Величина  $\Delta T_m$  для границы зерна является прежде всего мерой отличия реальной структуры границы от модели «жидкой границы». Когда граница зерна ведет себя подобно «жидкости», не должно быть различия в точках плавления объема и границы зерна (при  $\gamma = \gamma' \Delta T_m = 0$ ). В том случае, когда точка плавления границы ниже точки плавления объема зерна, возможны следующие выводы относительно структуры границы: а) энергия границы зерна выше энергии слоя жидкости, но энтропия границы почти равна энтропии жидкости; б) энергия границы зерна почти равна энергии жидкости, но энтропия границы меньше; в) свободная энергия границы зерна почти равна свободной энергии слоя жидкости, но удельный объем границы больше. Из уравнения (4), кроме того, следует, что все границы, характеризующиеся углом разориентации  $\theta$ , меньшим некоторого критического значения  $\theta_c$ , плавиться не могут. Это видно из следующего. Энергия границы зерна с увеличением угла разориентировки зерен растет от нуля (гл. 2). Поскольку плавление границ зерен возможно лишь при  $\gamma > \gamma'$ , способны плавиться только те границы, энергия которых выше  $\gamma'$ . Но поскольку  $\theta$  и  $\gamma$  связаны друг с другом, это означает, что  $\theta$  не может быть меньше определенного критического значения. В том случае, когда плавление границ не происходит, это не означает, что границы зерна имеют структуру жидкости. Из уравнения (4) очевидно, что плавление границ зерен невозможно, если: г) энергия границы зерна меньше слоя жидкости, а энтропия границы приблизительно равна энтропии

жидкости; д) свободная энергия границы зерна приблизительно равна свободной энергии жидкости, тогда как энтропия границы выше энтропии жидкости; е) граница зерна имеет ту же свободную энергию, что и жидкость, но меньший удельный объем. Если последняя возможность (п. «е») представляется маловероятной, то первые два случая, приводящие к невозможности плавления границ зерен, кажутся разумными.

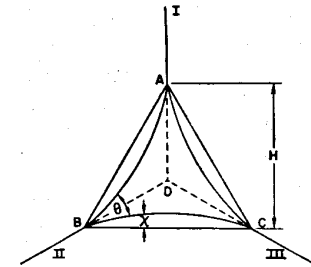
Поскольку до сих пор мы не располагаем измерениями или расчетами энтропии границ зерен, в настоящее время нельзя предсказать из теоретических соображений, возможно ли плавление границ зерен или нет.

Непосредственное отношение к плавлению единичных границ имеет плавление границ на стыках трех зерен (угловое плавление) [8]; оно приводит к замене трех границ на стыке зерен дугами поверхностей раздела твердая фаза — жидкая фаза (дуги  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$  на фиг. 5.1). Благодаря этому процессу в поликристалле при температуре ниже точки плавления объема зерен может образоваться непрерывная сетка каналов жидкого металла. Количественно этот процесс был рассмотрен Миллером и Чадвиком [9]. Их расчеты основаны, по существу, на представлениях, описанных выше. Для понижения температуры плавления  $\Delta T_m$  в месте стыка зерен они получили следующее выражение:

$$\Delta T_m = \frac{\sqrt{3} \gamma - \frac{3\alpha}{2 \sin \alpha} \gamma'}{1 - \sqrt{3} \frac{\lambda - \sin \alpha \cos \alpha}{\sin^2 \alpha}} \frac{V_m}{H \Delta S_m}. \quad (5)$$

Угол  $\alpha$  и длина  $H$ , входящая в выражение (5), определены на фиг. 5.1;  $V_m$  — мольный объем;  $\Delta S_m$  — энтропия плавления. В том случае, когда  $\gamma'/\gamma < 1$ , поверхность раздела между твердой и жидкой фазами искривлена, откуда из геометрических соображений имеем  $\alpha = \pi/6 - \theta/2$ . При подстановке  $\alpha = \pi/6$  в уравнение (5) последнее принимает более простую форму:

$$\Delta T_m = \frac{\sqrt{3} \gamma - \pi \gamma'}{4 - \frac{2}{3} \sqrt{3} \pi} \frac{V_m}{H \Delta S_m}. \quad (6)$$



Фиг. 5.1. Плоское сечение границ трех зерен (I, II и III), перпендикулярное к общему ребру. Показано, как точка стыка зерен  $D$  заменяется каналом  $ABC$  жидкости [9].

Из уравнения (5) можно видеть, что плавление границ на стыке трех зерен будет наблюдаться только в случае  $\theta < 60^\circ$  ( $\gamma' < 1,154\gamma$ ). При  $\theta > 60^\circ$  для такого плавления нет движущей силы, поскольку жидкость стремится образовать изолированную выпуклую частицу. В этом смысле плавление на стыке трех зерен аналогично плавлению границ зерен, поскольку последнее имеет место только тогда, когда  $\gamma' < \gamma$  или  $\theta = 0$ , т. е. когда жидкая граница образует слой, который стремится распространиться по всей границе. Подставляя в уравнения (4) и (5) значения параметров, измеренные на массивных образцах, получим [9], что понижение точки плавления, обусловленное плавлением по границам, в Sn, Zn и Al будет составлять 10, 15 и 20°C соответственно. Более того, плавление на стыках трех зерен в большинстве случаев должно быть более распространенным явлением, чем плавление по границам зерен. Заметное плавление на стыках зерен должно происходить при температурах на несколько градусов ниже температуры плавления объема зерна.

Результаты теоретических рассмотрений можно резюмировать следующим образом. Если выполняется одно из условий «а», «б» или «в», то границы зерен будут плавиться при температурах ниже точки плавления совершенной решетки. Плавления границ зерен, по-видимому, не происходит, когда выполняется одно из условий «г», «д» или «е». Поскольку до сих пор нет данных по энтропии и удельному объему границ зерен, а также по энергии поверхности раздела между расплавленной границей и твердыми зернами, плавление границ зерен пока невозможно предсказать на основе теоретических соображений.

## 5.2. Экспериментальные результаты

### 5.2.1. Метод наблюдения плавления границ зерен

Основная трудность всех экспериментов по наблюдению плавления границ зерен заключается в исследовании чрезвычайно тонкого жидкого слоя между двумя зернами. К настоящему времени разработаны следующие пять методов:

а) Чалмерс [10], Шодрон и др. [11, 12], Памфи и Лайонс [13], а также Вейнберг [14, 15] использовали бикристаллические образцы, которые они растягивали перпендикулярно границе при медленном повышении температуры. Температура, при которой два кристалла разделялись по границе зерна, рассматривалась как температура плавления границы;

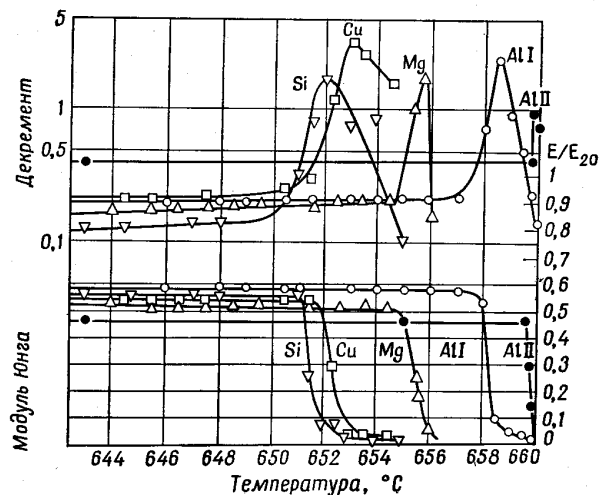
б) Бергезан и др. [16] исследовали поликристаллы, границы зерен в некоторых были перпендикулярны боковой поверхности, а размеры зерен были сравнимы с толщиной образца.

Образец нагревали в градиентной печи таким образом, чтобы один его конец находился выше обычной точки плавления, а другой ниже ее. После охлаждения методом микрорадиографического анализа [17] обнаруживали на границах зерен, находящихся на некотором расстоянии от бывшей поверхности раздела твердая фаза — жидкая фаза, небольшие поры. Наличие пор связывалось с плавлением границ. Предполагалось, что при плавлении пограничный слой расширяется, отодвигая зерна друг от друга, а при охлаждении сжимается вновь, образуя поры. Поры при охлаждении не будут образовываться лишь в том случае, когда кристаллизация всего расплавленного материала идет от единственного зародыша. Можно заметить, что эти доводы связаны с двумя плохо обоснованными допущениями. Во-первых, не очевидно, что расплавленная граница зерна должна расширяться, и, во-вторых, объем расплавленной границы может быть настолько мал, что поры будут иметь субмикроскопические размеры или не образовываться вовсе. (Аккомодация объемных эффектов при плавлении может происходить путем образования ряда дислокаций на границе или возле нее);

в) для того чтобы обнаружить плавление границ, Шодрон и др. [12] использовали метод поглощения рентгеновских лучей. Эксперимент, аналогичный описанному в предыдущем пункте, проводился на сплаве Al — Zn. Микрорадиографический анализ показал, что границы зерен на близком расстоянии от бывшей расплавленной зоны богаче цинком, чем отдаленные границы. (Zn поглощает рентгеновские лучи в большей степени, чем Al.) Кроме того, в границах, обогащенных Zn, наблюдались поры. Согласно фазовой диаграмме Al — Zn, жидкая фаза содержит больше Zn, чем твердая фаза. Поэтому наблюдаемое обогащение границ Zn рассматривалось как доказательство их плавления;

г) измерения внутреннего трения и модуля упругости были использованы Буланже [18] для изучения плавления границ в образцах Al — Si (0,15% Si), Al — Cu (0,4% Cu), Al — Mg (0,4% Mg), 99,96% Al и 99,99% Al. Буланже использовал метод крутильного маятника с ничтожной нагрузкой образца. С помощью этого метода он измерял внутреннее трение и модуль упругости на поликристаллических образцах в функции температуры. Был исследован [18] интервал температур, близкий к точке плавления, в котором модуль упругости быстро падает до очень низкого значения, тогда как внутреннее трение вначале растет, а затем снижается при несколько более высоких температурах (фиг. 5.2). Микроскопическое исследование (световая микроскопия) показало, что в том же интервале температур, в котором происходят изменения внутреннего трения и модуля упругости, по границам зерен образуется непрерывный расплавленный слой. Это позволяет объяснить наблюдаемое изменение модуля упругости и внутреннего тре-

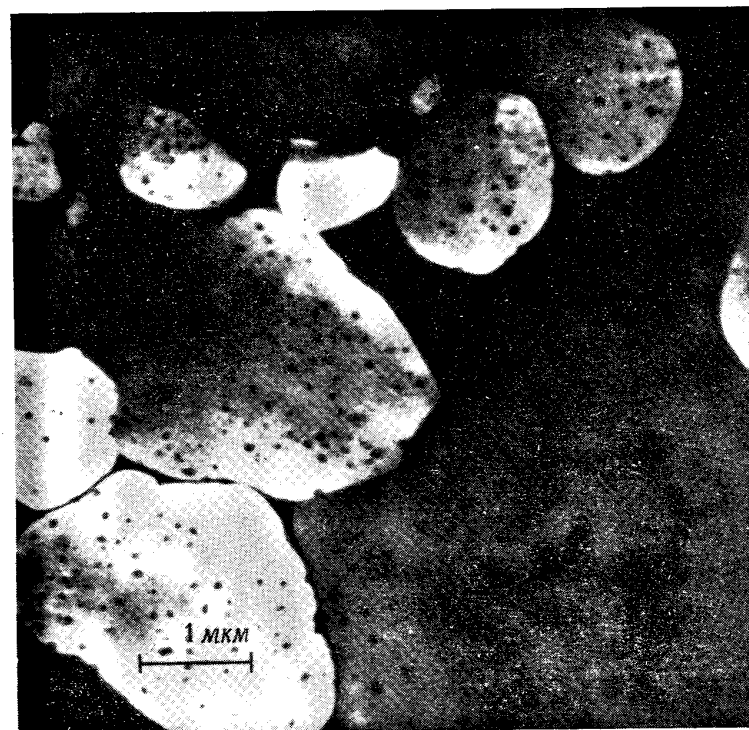
ния следующим образом. Когда все границы расплавлены, зерна скользят друг по другу и модуль мал. Переход от высоких к низким значениям модуля происходит тогда, когда границы расплавлены частично. Наблюдаемый пик внутреннего трения можно объяснить аналогично. В твердых или полностью расплавленных границах потери механической энергии (внутреннее трение) относительно малы. Однако, когда границы зерен расплавлены лишь



Фиг. 5.2. Изменение внутреннего трения (логарифмического декремента) и модуля Юнга с температурой вблизи точки плавления [18].  $E_{20}$  — модуль Юнга при 20° C, Al I — алюминий чистотой 99,96%; Al II — алюминий чистотой 99,9995%.

частично, внутреннее трение может быть высоким благодаря концентрации напряжений вблизи областей границ, остающихся твердыми. Вначале это вызывает увеличение внутреннего трения, поскольку концентрация напряжений растет. Однако, когда доля твердых границ становится ничтожно малой, суммарные потери энергии уменьшаются;

д) Боллинг и Вайнгард [19], а также Гликсман и Волд [20, 33] для изучения плавления границ использовали металлографические наблюдения. Боллинг и Вайнгард нагревали поликристаллическую пластинку Pb, очищенного зонной плавкой, в печи со слабым градиентом температуры таким образом, чтобы часть образца расплавилась. Тщательное исследование в световом микроскопе не обнаруживало аномалии на границах зерен вблизи поверх-



Фиг. 5.3. Микрофотография частично расплавленной (темная область) пленки Вi, полученная в трансмиссионном электронном микроскопе. Плавление видно на ряде границ и в тройных стыках [20].

ности раздела твердой и жидкой фаз. Это противоречило концепции плавления границ. Если бы точка плавления границ была ниже точки плавления зерен, то границы плавилась бы быстрее. Однако, когда образцы Pb, очищенного зонной плавкой, легировались небольшими количествами Sn (между 0,005 и 0,05%) и нагревались так же, как указывалось выше, границы плавилась быстрее, чем области зерен с обычной поверхностью раздела между твердой и жидкой фазами. При содержании Sn ниже 0,005% и выше 0,05% эффект плавления границ зерен не наблюдался. Почти аналогичные эксперименты были выполнены на Pb, содержащем малые количества Au и Ag [19].

Низкая разрешающая способность светового микроскопа и трудности в получении достаточного контраста между жидкой и

твердой фазы ограничивают применение световой микроскопии для изучения плавления границ зерен. Чтобы преодолеть указанные трудности, Гликсман и Волд [20, 33] применили для изучения формы поверхности раздела между твердой и жидкой фазами на границах зерен электронную микроскопию на просвет. Пленка Вi толщиной 500—1000 Å, покрытая углеродом, плавилась в электронном микроскопе при наличии градиента температуры. Структура поверхности раздела между твердой и жидкой фазами изучалась при больших увеличениях ( $\times 10\,000$ ). Фиг. 5.3 свидетельствует о плавении границ зерен. Большой темный участок в правой части фотографии соответствует жидкости, серые участки представляют собой столбчатые зерна. Однако наиболее наглядно плавление границ и плавление в тройных стыках проявляется для больших зерен в нижней левой части рисунка. Тщательное исследование обнаруживает, что и в других местах границы зерен тоже начали плавиться. Плавление границы зерна происходит в области, которая распространяется менее чем на 50 Å в обе стороны от первоначального положения границы. Надо заметить, что, хотя пленка Вi готовилась из материала высокой чистоты (99,9999%), присутствие адсорбированных или сегрегированных примесей было все-таки возможно. Остается не ясным, является ли наблюдаемое плавление границ зерен равновесным эффектом или же результатом снижения температуры плавления границ вследствие сегрегации примесей.

### 5.2.2. Результаты

Экспериментальные данные о плавлении границ зерен в различных материалах, полученные методами «а» — «д», собраны в табл. 5.1.

Прежде чем делать выводы о наличии плавления границ зерен, необходимо обсудить результаты, представленные в табл. 5.1. Рассмотрим вначале те из них, которые получены методом разделения двух кристаллов по границе (методом «а»). По мнению Маклина [24], метод разделения двух кристаллов по границе не всегда дает убедительные доказательства плавления границ, поскольку при высоких температурах многие материалы разрушаются посредством межкристаллитного излома [25, 26]. При соответствующем выборе условий (таких, как напряжение, скорость нагрева и типа примеси) излом по границам зерен может начинаться на доли градуса ниже точки плавления. Поэтому разумно предположить, что, когда межкристаллитное разрушение проявляется при температуре, близкой к точке плавления, оно не обязательно обусловлено плавлением границ зерен. Этот аргумент, по-видимому, относится к экспериментальным результатам Розенгайна и Ивена [21]. В работах Чалмерса [10], Шодрона и др. [12], Пам-

Таблица 5.1  
Плавление границ зерен

Материал	Чистота, %	Метод исследования	Результаты	Литературный источник	
Pb		а	Поликристаллические образцы разделялись по границам зерен под действием слабой нагрузки 13,00 кгс/см <sup>2</sup> на 3—20°C ниже точки плавления. Температура разделения зависела от содержания примесей	[21]	
Al		а		Бикристаллические образцы разделялись при температуре на 0,14°C ниже точки плавления. Эффект не зависел от напряжения, скорости нагрева и взаимной ориентации зерен, когда угол между осями с менялся между 14 и 85°	[10]
Bi		а			[10]
Sn	99,998 99,996 99,986 99,986 ± 0,05 Pb	а	Бикристаллические образцы, содержащие 0,05% Pb, разделялись при температуре на 0,24°C ниже точки плавления. Не наблюдались снижения точки плавления когерентных двойниковых границ. Бикристаллы, содержащие 0,2% Pb, разделялись при температуре на 0,7°C ниже точки плавления		[12]
Al	99,99 99,998 99,998	а а а	Точка плавления границ зерен ниже объемной точки на 0,25°C и, очевидно, не зависит от взаимной ориентации зерен	[12]	
			Напряжение разделения снизилось от 35,8 кгс/см <sup>2</sup> до 0 при температуре на 4°C ниже точки плавления (образцы — литые поликристаллы)	[12]	
	99,998 99,988	а а	Те же эффекты, но на 2°C ниже точки плавления (отожженные поликристаллические образцы)	[13]	
Sn	99,9999 99,996	а а	Те же эффекты, но на 4°C ниже точки плавления (отожженные поликристаллические образцы)	[14]	
			Нагрузка между 50 и 5000 гс/см <sup>2</sup> . Скорость нагрева 0,2—3,0 град/мин		
			Угол между осями с 11—85°. Для всех параметров в обоих материалах температура плавления границ была равна температуре плавления объема в пределах экспериментальной погрешности (0,02°C)		
	99,996 ± 0,007 Pb	а	Точка плавления границ ниже на 0,1°C		
	99,996 ± 0,1 Pb	а	Точка плавления границы ниже на 1°C		
	99,996 ± 0,04 Sb	а	Точка плавления границы ниже на 0,02°C		

Продолжение табл. 5.1

Материал	Чистота, %	Метод исследования	Результаты	Литературный источник
Al	99,996±0,05 Sb 99,995	a a	Точка плавления границы ниже на 0,5°C. Исследование плавления по границам было проведено для <100>-границ наклона при постоянном напряжении (100 гс/см <sup>2</sup> ). Для углов наклона, больших 14°, температура разделения границ не зависела от ориентационного соотношения между зернами и была равна в пределах экспериментальной погрешности (0,25°C) температуре плавления объема. Время t*, протекающее между моментом установления равновесной точки плавления и моментом разрушения, зависело от нескольких параметров. Величина t* была тем меньше, чем выше скорость нагрева, выше напряжение и ниже чистота материала. Все результаты, относящиеся к t*, справедливы как для Al, так и для Sn (условия от испытаний и чистота образцов были указаны выше).	[15]
Al	99,995	a	Границы наклона <100>, напряжение 200 гс/см <sup>2</sup> , скорость нагрева 1,7°C/мин. В пределах погрешности измерений (0,05°C) точка плавления границ зерен была равна точке плавления объема.	[15]
Zn	99,999		Границы наклона <1120>, напряжение 200 гс/см <sup>2</sup> , скорость нагрева 1,3°C/мин. Температура плавления границ равнялась температуре плавления объема в пределах погрешности измерений (0,02°C). Склонность к разделению кристаллов по границам не зависела от взаимной ориентации зерен для границ наклона с углами 2θ < θ < 108°. Для определенных углов θ плавление границ зависело от ориентации границы в пространстве.	[16]
Al	99,99	б	Поры, наблюдаемые на границах зерен вблизи поверхности раздела твердая фаза — жидкость, связываются с плавлением границ.	[16]
Al—Zn	12 Zn	б, в	Точки плавления границ меньше точки плавления объема приблизительно на 0,5°C. Размер пор и микрорадиографические снимки указывают на то, что расплавленная область имеет толщину по крайней мере 0,5 мкм. Границы зерен имели более высокое содержание примесей, чем матрица. Эффект обратим. Продолжительный отжиг способствует удалению Zn из границ зерен.	[22]
Al	99,998	в	Границы зерен имеют более высокое содержание примесей (вероятно, Zn), чем матрица. Расплавленные области имеют толщину 0,1 мкм или больше.	[23]
Al—Si	0,15 Si	г	Снижение точки плавления границы зерна по сравнению с точкой плавления объема на ~9°C.	[23]
Al—Cu	0,4 Cu	г	Снижение точки плавления границы на ~8°C.	
Al—Mg	0,4 Mg	г	Снижение точки плавления границы на ~4°C.	
Al	99,96	г	Снижение точки плавления границы на ~2°C.	
Al	99,995	г	Снижение точки плавления границы на ~0,2°C. Для сплавов Al—Si, Al—Cu, Al—Mg наблюдаемое снижение точки плавления границы можно достаточно точно сопоставить с температурой солидуса (фиг. 5.2). Точка плавления границ зерен для абсолютно чистого Al была получена экстраполяцией температур плавления зерен в Al разной чистоты. Было найдено, что точка совпадает с температурой плавления объема материала.	[19]
Pb	Очищенный зонной плавкой	д	В пределах разрешения светового микроскопа (увеличение × 150) плавления по границам обнаружить не удалось.	
Pb	Очищенный зонной плавкой	д	Получены данные о преимущественном плавлении границ зерен. В образцах, содержащих 0,05% Sn, наблюдаемое снижение температуры плавления границ составляло приблизительно 0,02°C.	
Pb	Очищенный зонной плавкой + 0,005 ÷ 0,05 Sn	д	Данные о плавлении границ, полученные в оптическом микроскопе	
Pb	Очищенный зонной плавкой + Ag	д	Электронные микрофотографии убедительно свидетельствуют о плавлении в областях размером менее 50 Å с каждой стороны границы и о плавлении в тройных стыках. До сих пор не известно, достигается ли в таких образцах равновесное состояние	[20, 33]

фри [13] и Вейнберга [14, 15] дано строгое доказательство того, что наблюдаемое разделение кристаллов происходит не из-за разрушения по границам зерен. В этих работах было показано, что температура, при которой происходило разделение двух кристаллов по границе, не зависит (в довольно широких пределах) от напряжения и скорости нагрева, в то время как межкристаллитная хрупкость существенно зависит от этих параметров. Дальнейшие доказательства этой точки зрения следуют из результатов [14], полученных на бикристаллах Sn с добавками примесей (Pb, Sb, Cd).

Эксперименты [14] показали, что разделение кристаллов по границе всегда происходит при температуре, лежащей между температурами солидуса и ликвидуса (т. е. после начала обычного плавления), причем эта температура ниже объемной точки плавления чистого Sn при добавках Pb и Cd и выше этой точки при добавках Sb. Эти результаты полностью согласуются с процессом плавления, предполагаемым на основе анализа равновесных диаграмм состояния соответствующих сплавов на основе Sn. Независимость наблюдаемого раскрытия границ от напряжения [14] подтверждает также, что происходит истинный процесс плавления, а не разрушение по границам. Разумно поэтому допустить, что наблюдаемое разделение кристаллов обусловлено плавлением границ зерен.

Недавно Миллер и Чадвик [9] обратили внимание на следующее обстоятельство, связанное с экспериментами по разделению кристаллов по границам. Поскольку толщина границы зерна равна лишь нескольким постоянным решеткам, предполагается, что можно разделить два твердых тела, соединенных очень тонким слоем жидкости при относительно малых напряжениях. Для проверки этого предположения необходимо рассмотреть силу связи, обусловленную тонким слоем жидкости. Указанная сила является, по существу, результатом поверхностного натяжения  $\gamma_L$  и вязкости жидкости  $\eta$ . Если твердое тело полностью смачивается жидкостью, то растягивающее напряжение  $F$ , необходимое для преодоления притяжения, обусловленного поверхностным натяжением жидкости, будет определяться по формуле [9]

$$F = \frac{2\gamma_L}{h}, \quad (7)$$

где  $h$  — толщина жидкого слоя. Если  $F = 2$  кгс/см<sup>2</sup>, то для Al ( $\gamma_L = 18 \cdot 10^{-4}$  кг · см/см<sup>2</sup>) толщина слоя жидкости будет равна 9 мкм. Поскольку толщина границы зерна  $h$  по порядку величины равна  $10^{-4}$  мкм, из уравнения (7) следует, что при малых напряжениях разделение двух кристаллов, связанных расплавленной гра-

ницей, происходить не будет. Разделение по границе возможно только в том случае, когда ширина расплавленной области превышает толщину границы зерна на несколько порядков. Этот вывод основан, однако, на предположении, что «расплавленный материал» границы смачивает поверхности зерен и что  $\gamma_L$  для очень небольшого радиуса кривизны (около 10 Å) имеет тот же порядок величины, что и для слабо изогнутых поверхностей. Более того, расчет справедлив лишь в том случае, когда поверхности обоих кристаллов плоские. В действительности поверхности кристаллов могут содержать ступеньки, и, следовательно, концентрация напряжений будет возрастать, а углы контакта будут изменяться. Для второго случая, когда разделение по границе определяется сопротивлением вязкому течению, получены [9] аналогичные результаты, свидетельствующие о том, что расплавленный слой ведет себя подобно однородному континууму.

Смит [27] обсудил другой важный момент экспериментов по разделению зерен. Он считает, что плавление по вершинам и ребрам зерен происходит легче, чем по их граням, поскольку при плавлении по граням поверхность раздела между твердой фазой и жидкостью, которую необходимо создать, равна удвоенной площади расплавленной границы, в то время как при плавлении по ребру необходимо создать поверхность раздела, которая в  $\sqrt{3}$  раз больше площади расплавленной границы. Расплавленные ребра, действуя как концентраторы напряжения, могут привести к неудаче экспериментов по разделению зерен в поликристаллах. Предполагается, что в бикристаллах, где внутренние ребра зерен отсутствуют, плавится тонкое кольцо границы у поверхности образца. Модель Смита можно использовать для объяснения существования конечного интервала времени  $t^*$ , проходящего от начала обычного плавления до разделения по границе, и для объяснения того, почему  $t^*$  меняется при изменении условий эксперимента (табл. 5.1). Когда достигается точка плавления объемного материала, бикристалл начинает плавиться в местах пересечения границы с поверхностью образца. Поскольку тепловой поток распространяется от края образца к его центру, процесс плавления происходит преимущественно по границе по направлению к центру. Плавление границ, являющееся реальным результатом оплавления каждого зерна, приводит к образованию жидкого слоя, который уже не способен выдерживать приложенное напряжение. Повышение скорости нагрева приводит к увеличению скорости теплоподвода и, следовательно, к увеличению скорости продвижения фронта плавления и сокращению времени  $t^*$ . Зависимость  $t^*$  от напряжения можно объяснить зависимостью точки плавления от давления. Барический коэффициент температуры плавления границы может быть намного выше соответствующего коэффициента для объема зерна, поскольку на границе большинство атомов смещено из положений

равновесия, которые они обычно занимают в совершенной решетке (гл. 1). Зависимость  $t^*$  от чистоты материала можно объяснить влиянием примесных атомов на температуру плавления.

При обсуждении экспериментальных данных по разделению кристаллов по границам следует иметь в виду сделанные выше замечания. Вся совокупность экспериментальных данных, за исключением данных Памфри и Лайонса, указывает либо на отсутствие плавления границ [14, 15], либо на существование относительно небольшой разницы ( $\sim 0,1 - 0,3^\circ\text{C}$ ) между точкой плавления объема зерен и их границ. Эти результаты можно толковать двояко. Прежде всего, температуру плавления границ нельзя точно определить методом разделения кристаллов, поскольку силы связи, обусловленные тонким расплавленным слоем границы, препятствуют разделению двух зерен под действием приложенного напряжения. Плавление границ зерен может происходить при температурах более низких, чем это следует из опытов по разделению кристаллов по границам. По оценке Миллера и Чадвика [9], разделение по границе может происходить лишь в том случае, когда толщина расплавленного слоя между зернами составляет  $\sim 1$  мкм. В материале высокой чистоты такой расплавленный слой образуется лишь при температуре плавления всего объема. Сказанное выше согласуется с результатами исследований Вейнберга. Второе объяснение состоит в том, что одно из условий «г», «д», «е» (раздел теории плавления границ) выполняется для границ зерен в Sn и Al, так что в абсолютно чистых материалах плавление границ зерен оказывается невозможным. Сегрегация примесей определенного вида может, однако, изменить энергию, удельный объем и энтропию границы таким образом, что в металлах, содержащих примеси, плавление границ станет возможным. С этой точки зрения можно было бы объяснить противоречивость результатов Вейнберга и Чалмерса для Sn, а также Вайнберга, Шодрона и др. для Al, полученных на материалах различной чистоты (табл. 5.1). Однако, поскольку все авторы использовали очень низкие и почти одинаковые скорости нагрева, маловероятно, что указанные противоречия обусловлены неравновесной сегрегацией примесей. Лайонс и Памфри проводили свои исследования на поликристаллах при относительно высоких напряжениях. Не исключено поэтому, что на их результаты оказывала влияние концентрация напряжений на стыках границ. Большое различие между температурами плавления границ зерен в литых и отожженных образцах дает основание считать, что исследуемое явление, по крайней мере частично, обусловлено сегрегацией атомов примеси. Такое объяснение подтверждается результатами, полученными Буланже [23]. Обе группы авторов (Памфри, Лайонс и Буланже) использовали Al одной и той же чистоты. Однако температура плавления границ зерен, полученная Буланже при малых растягивающих напряжениях,

была в 10 раз ниже температуры, полученной Памфри и Лайонсом из опытов по разделению кристаллов при относительно высоких напряжениях.

Таким образом, можно заключить, что эксперименты по разделению кристаллов не дают пока безусловных доказательств существования плавления границ зерен. Учитывая, однако, высокую прочность расплавленной границы, нельзя считать, что эти исследования полностью отражают возможность плавления границ зерен.

Полезным инструментом для изучения плавления границ зерен является, по-видимому, метод внутреннего трения. Можно ожидать, что тонкие расплавленные границы, почти не чувствительные к растягивающим напряжениям, не способны выдерживать сдвиговые напряжения. Представляется, однако, сомнительным, что сдвиг по расплавленной границе возможен на макроскопические расстояния. Вследствие небольшой толщины расплавленной границы такому процессу будут препятствовать локальные неоднородности. Однако сдвиги на малые расстояния (порядка  $10 - 100 \text{ \AA}$ ), по-видимому, возможны. Поэтому следует ожидать, что измерения внутреннего трения могут дать информацию о существовании расплавленного слоя на границе зерна. Буланже [23] подтвердил применимость метода внутреннего трения для исследования плавления границ зерен. В металлах с относительно высокой концентрацией растворенных элементов ( $\sim 0,5\%$ ) наблюдается пик затухания при температурах, близких к температуре солидуса. Измерения на Al высокой чистоты (99,96 и 99,995%) показали, что температура этого пика растет с увеличением чистоты материала. Экстраполяция результатов, полученных на Al разной чистоты, на нулевую концентрацию приводит к выводу, что в абсолютно чистом Al температура пика затухания совпадает в пределах погрешности измерений с объемной точкой плавления. Следовательно, эксперименты по затуханию, обусловленному границами зерен, указывают на то, что в абсолютно чистом материале границы зерен плавятся при той же температуре, что и объем материала. Другое объяснение пика внутреннего трения, близкого к точке плавления, дал Фридель [28]. Пик внутреннего трения при температурах, близких к точке плавления, сильно зависящий от чистоты материала, он объясняет ползучестью Набарро — Херринга [29, 30].

Данные о плавлении границ зерен, полученные исследованием пористости и методом микрорадиографии, по-видимому, не имеют отношения к вопросу, обсуждаемому в настоящем разделе, поскольку в указанных исследованиях плавление обнаружено в областях, толщина которых составляет по крайней мере 4 мкм. (Это следует, в частности, из размера наблюдаемых трещин.) Такая толщина расплавленного слоя на четыре порядка больше «толщины» области границы. Эффекты, наблюдаемые методом микрорадиографии,

дают основание предполагать, что толщина расплавленного слоя обусловлена скоплением примесей на стыках кристаллов.

Исследование формы поверхности раздела твердая фаза — жидкость в Pb высокой чистоты с помощью светового микроскопа [19] не выявило плавления границ зерен. Это можно объяснить двумя причинами. Во-первых, тем, что границы зерен плавятся при той же температуре, что и внутренние области, и, во-вторых, низкой разрешающей способностью светового микроскопа. Поскольку толщина границы зерна мала ( $10^{-3}$  мкм), можно ожидать, что, если плавление границ зерен и происходит, оно не может быть обнаружено в оптическом микроскопе.

Электронно-микроскопические исследования убедительно показали, что плавление границы зерна происходит в области, которая распространяется менее чем на  $50 \text{ \AA}$  в каждую сторону от первоначального положения границы [20, 33]. Наблюдается также преимущественное плавление на стыках трех зерен. Данные электронной микроскопии свидетельствуют, по-видимому, в пользу существования плавления границ зерен. Однако, поскольку до сих пор не ясно, является ли наблюдаемый эффект равновесным, эти данные не могут рассматриваться как окончательное доказательство.

Итак, можно утверждать, что в настоящее время не существует бесспорных доказательств существования плавления границ зерен в чистых металлах. Наиболее веские доводы в пользу плавления границ зерен дает электронная микроскопия. С другой стороны, нет и таких данных, которые исключали бы возможность плавления очень узкой области между зернами шириной в несколько ангстрем при температурах ниже точки плавления объема материала. Наиболее убедительное экспериментальное доказательство отсутствия плавления границ зерен в абсолютно чистых материалах следует из данных внутреннего трения. Согласно этим данным, наблюдаемое плавление границ зерен связано, по-видимому, с сегрегацией атомов примеси. В пользу представлений о плавлении границ говорят исследования [31, 32], выполненные на пузырьковой модели. В этой модели влияние температуры имитируется вибрацией подложки. Эксперименты показали, что границы начинают утолщаться при «температурах» несколько ниже «точки плавления» подложки. Эти исследования подтверждают представления о том, что тонкий слой (вероятно,  $100 \text{ \AA}$  или меньше) границы зерна может расплавиться при «температуре», которая ниже точки плавления объема материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Takagi M., *J. Phys. Soc. Jap.*, **9**, 359 (1954).
2. King R., Chalmers B., *Prog. Met. Phys.*, **1**, 127 (1949).
3. Weinberg F., *Prog. Met. Phys.*, **3**, 105 (1958).

4. McLean D., *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1957; есть перевод: Маклин Д., Границы зерен в металлах, Металлургиздат, М., 1960.
5. Shewmon P. G., *Acta Met.*, **5**, 335 (1957).
6. Herring C., *Structure and Properties of Solid Surfaces*, University of Chicago Press, 1953, pp. 7—12, 35—40.
7. Li J. C. M., *J. Appl. Phys.*, **32**, 525 (1961).
8. Smith C. S., *Trans. ASM*, **45**, 533 (1953).
9. Miller W. A., Chadwick G. A., *Acta Met.*, **15**, 607 (1967).
10. Chalmers B., *Proc. Roy. Soc.*, **A175**, 100 (1940).
11. Chaudron G., Lacombe P., Yannaquis N., *C. R. Acad. Sci.*, **225**, 1972 (1948).
12. Chaudron G., Lacombe P., Yannaquis N., *Nature*, **162**, 854 (1948).
13. Pumphrey W. I., Lyons J. V., *J. Inst. Metals*, **82**, 33 (1953).
14. Weinberg F., Teghtsoonian E., *Acta Met.*, **5**, 455 (1957).
15. Weinberg F., *Acta Met.*, **6**, 535 (1958).
16. Berghezan A., Lacombe P., Chaudron G., *C. R. Acad. Sci.*, **231**, 576 (1950).
17. Trillat M. J. J., Fournier J., *Rev. Scient.*, **4** (1940).
18. Boulanger C., *Rev. Met.*, **50**, 768 (1953).
19. Bolling G. F., Winegard W. C., *Acta Met.*, **5**, 681 (1957).
20. Glicksman M. E., Vold C. L., *Acta Met.*, **15**, 1409 (1967).
21. Rosenhain W., Ewen D., *J. Inst. Met.*, **10**, 119 (1913).
22. Montariol F., Albert P., Chaudron G., *Rev. Met.*, **50**, 768 (1953).
23. Boulanger C., *Rev. Met.*, **51**, 210 (1954).
24. Маклин Д., см. [4].
25. Garofalo F., *Fundamentals of Creep and Creep Rupture*, Macmillan, 1966.
26. Averbach B. L., Felbeck D. K., Hahn G. T., Thomas D. A., *Fracture*, J. Wiley and Sons, 1959.
27. Smith C. S., *L'Etat Solide*, Solvay Conf., Brussels, 1952, p. 34.
28. Friedel J., *Diskussionstagung*, TH Aachen, 3—7 März 1958.
29. Nabarro F. R. N., *Report on Conf. on Strength of Solids*, Phys. Soc. London, 1948, p. 75.
30. Herring C., *J. Appl. Phys.*, **21**, 437 (1950).
31. Fukushima E., Ookawa A., *J. Phys. Soc. Japan*, **10**, 970 (1955).
32. Fukushima E., *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 139 (1957).
33. Glicksman M. E., Vold C. I., *The Solidification of Metals*, ISI P110, The Iron and Steel Institute, 1968.



## МИГРАЦИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Миграцией границы зерна называют перемещение границы вдоль нормали к ее поверхности. Скорость миграции границы зависит от различных параметров: от разориентации зерен, ориентации самой границы, температуры, концентрации примесей и т. п. Обычно способность к миграции характеризуют подвижностью границы  $\mu$ , которую определяют как скорость миграции, отнесенную к движущей силе. Во многих случаях (особенно при малых движущих силах) подвижность границы почти не зависит от движущей силы [1].

В разд. 6.1 этой главы мы рассмотрим различные методы, используемые для экспериментального исследования миграции. В разд. 6.2 будут обсуждаться сами экспериментальные результаты, а в разд. 6.3 — возможные механизмы и теория миграции границ зерен. В третьей же части обсуждаются результаты некоторых экспериментов, поставленных специально для проверки той или иной конкретной теории миграции границ зерен.

## 6.1. Экспериментальные методы

*Исследование первичной рекристаллизации*

Движущей силой миграции границы может служить энергия, накопленная в кристаллах в процессе пластической деформации. Достоинством этого типа движущей силы является ее воспроизводимость, поскольку вырастить монокристаллы одной и той же ориентации и затем деформировать их одинаковым образом можно сравнительно легко. Кроме того, эту движущую силу можно в довольно широких пределах изменять величиной деформации [2—7]. Недостаток указанной движущей силы состоит в том, что во многих случаях она термически нестабильна. Одновременно с миграцией границ происходит возврат запасенной энергии. При исследовании миграции границ методом первичной рекристаллизации образец отжигают в течение определенного промежутка времени при данной температуре и затем, определяя средний размер зерен, судят о скорости их роста при этой температуре. Размер зерен определяют двумя способами: прямым измерением с помощью свето-

вого микроскопа на плоской протравленной поверхности [8] и методом рентгеновской дифрактометрии, в котором используется гониометрическая печь [9, 10]. Первый способ требует термоциклирования, поскольку измерение размеров зерен обычно проводят при комнатной температуре. При втором способе измерения можно проводить, не прерывая отжига. Определяя размер зерен в функции времени, температуры отжига и т. д., можно получить параметры, характеризующие миграцию границ. Бурке и Тернбалл [11] с помощью некоторых упрощений получили из теории абсолютных скоростей реакций [12] уравнение, которое связывает скорость роста зерен с такими параметрами, как энтальпия и энтропия активации миграции границ. Уравнение Бурке и Тернбалла будет рассматриваться в следующем разделе при обсуждении экспериментальных данных по вторичной рекристаллизации.

Основная сложность экспериментов по первичной рекристаллизации (как уже упоминалось) состоит в непостоянстве движущей силы миграции границ. Был проведен ряд исследований для того, чтобы определить, остается ли движущая сила миграции, обусловленная деформацией кристаллов, постоянной при проведении соответствующих экспериментов. Карноп и Закс [13] наблюдали снижение кажущейся энергии активации миграции границ зерен при увеличении температуры. Этот результат можно объяснить тем, что движущая сила во время опытов уменьшается. Такой же вывод следует из данных Корнфельда и др. [14] и Андерсона и Мейля [15], рассмотренных совместно. Другие результаты обсуждаются в работах Либмана и др. [8, 16] и Грэхэма и Кана [9, 10]. Для дальнейшего выяснения этого вопроса Грин [17] провел эксперименты на Al (99,79% Al). Оказалось, что движущая сила, обусловленная деформацией материала, сильно снижается при высоких температурах отжига. Используя, однако, кристаллы определенной ориентации, можно получить в результате деформации и низкотемпературного отжига такую полигонизованную структуру матрицы, которая стабильна в сравнительно широком интервале температур [18].

*Исследование вторичной рекристаллизации*

После завершения первичной рекристаллизации холоднодеформированного металла новые зерна представляют собой относительно совершенные кристаллы. Тем не менее дальнейший отжиг приводит к миграции границ и в результате — к росту зерен. Наблюдения Карпентера и Элама [19] и Бурке [20], а также многочисленные более ранние исследования [11, 21—27] подтверждают вывод о том, что важной движущей силой процесса роста зерен является поверхностная энергия границ.

Исследование миграции границ зерен при вторичной рекристаллизации проводят двумя методами: методом непосредственного наблюдения за ростом единичного зерна на полированной поверхности и методом изучения роста зерен в объеме материала путем измерений диаметров многих зерен. Измерения такого рода обычно проводят через выбранные промежутки времени, определяя число зерен на единицу длины или площади полированной поверхности. Размер зерна определяют как средний размер многих зерен. Недостаток первого метода заключается в том, что рост зерна сдерживается свободной поверхностью [29, 30], поэтому наблюдаемое явление не характеризует рост зерен в объеме материала. Преимущества метода непосредственного наблюдения за ростом единичного зерна, однако, достаточно велики, поэтому ряд исследователей использовали этот метод.

Для того чтобы получить информацию о миграции границ из наблюдаемой кинетики роста зерен, необходимо знать соотношение между наблюдаемым средним диаметром зерна в образце и параметрами, которые характеризуют миграцию границ. Бурке и Тернбалл [11] получили из теории абсолютных скоростей реакций [12] следующее общее выражение для скорости роста зерна  $G$  в том случае, когда миграция обусловлена изотропной поверхностной энергией границы:

$$G = e \left( \frac{kT}{h} \right)^{-1} \lambda \frac{k\sigma V}{rRT} \exp \left[ \frac{\Delta S_A}{R} \right] \exp \left[ \frac{-Q_G}{RT} \right], \quad (1)$$

где  $e = 2,72$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $h$  — постоянная Планка,  $T$  — температура,  $\lambda$  — межатомное расстояние на поверхности раздела,  $K$  — постоянная порядка 1—3,  $\sigma$  — поверхностная энергия единицы площади границы,  $V$  — объем грамм-атома материала,  $Q_G$  — энергия активации процесса,  $\Delta S_A$  — энтропия активации,  $R$  — газовая постоянная,  $r$  — радиус кривизны границы.

Если допустить, что  $\sigma$  — величина постоянная и изотропная и что  $r \sim D$  ( $D$  — диаметр зерна), а  $dD/dt \sim G$ , то из уравнения (1) для изотермических условий следует

$$D^2 - D_0^2 = K\sigma Vt, \quad (2)$$

где  $D_0$  — размер зерна в момент  $t = 0$ , а  $D$  — размер зерна в момент времени  $t$ . Аналогичное уравнение было получено Фельсамом [31]. Рассматривая топологию зерна, Фельсам показал, что распределение диаметров зерен и межфазных углов описывается нормальной логарифмической кривой как в плоских сечениях, так и в пространстве. Основываясь на этих расчетах, Фельсам указал на некоторые меры предосторожности, которые необходимо предпринять при оценке размеров зерен на плоских сечениях. После

значительного роста зерна, когда  $D_0 \ll D$ , уравнение (2) упрощается:

$$D = (K\sigma Vt)^{1/2}. \quad (3)$$

Приемлемую модель идеального роста зерен дает поведение мыльной пены в частично откачанной камере. Некоторые ячейки пены растут за счет других, когда газ диффундирует сквозь стенки границ со скоростями, обратно пропорциональными радиусам кривизны границ. Этот радиус в свою очередь пропорционален разности давлений в соседних ячейках. Фишер [32] показал, что при росте ячеек мыльной пены  $D$  действительно пропорционален  $t^{1/2}$ . Однако в случае металлов уравнение (3) обычно несправедливо. Данные по росту зерен в металлах в изотермических условиях во многих случаях могут быть лучше представлены уравнением, предложенным Бекком и др. [28, 33]:

$$D = (Kt)^n, \quad (4)$$

причем  $K$  можно записать в виде

$$K = K_0 \exp(-Q_G/RT), \quad (5)$$

где  $K_0$  и  $n$  — постоянные,  $Q_G$  — энергия активации процесса миграции,  $T$  — температура. Уравнение (4) справедливо, когда размер растущего зерна велик по сравнению с его первоначальным размером. При использовании уравнений (4) и (5) для определения энергии активации миграции границы зерна из экспериментов по вторичной рекристаллизации возникают две трудности. Из графика зависимости размера зерна от времени изотермического отжига становится очевидным, что рост зерна прекращается при относительно небольших временах, когда достигается его некоторый предельный размер, характерный для данной температуры. Следовательно, уравнение (4) справедливо лишь тогда, когда  $D$  намного меньше этого критического размера. Существование критического размера при росте зерна может быть обусловлено закреплением границы на поверхности или взаимодействием границы с включениями (частицами). Так, Маллинз [30] показал, что поверхностная канавка, образовавшаяся в месте выхода границы зерна на поверхность, может остановить миграцию границы. Данн [34], используя метод Маллинза, нашел, что критический размер зерна в свободном от включений тонком листе должен быть равен удвоенной толщине листа. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями [28].

Вторая трудность при использовании уравнений (4) и (5) заключается в том, что показатель степени  $n$  зависит от температуры. При  $n = 0,5$  уравнение (4) эквивалентно уравнению (3), однако значения  $n$ , полученные для металлов, намного меньше 0,5 и, кро-