

ме того, зависят от температуры. Например, Бек и др. [28] нашли, что в Al показатель  $n$  растет от 0,09 при 400°C до 0,32 при 600°C. С другой стороны, измерения на Al высокой чистоты (99,9998% Al) [35] показали, что  $n$  практически постоянен между 260 и 640°C и равен 0,08. По-видимому, непостоянство  $n$  по крайней мере в некоторых случаях связано с химической природой присутствующих в материале примесей. Эта мысль подтверждается наблюдениями Бека и др. [33] и Бурке [20, 36]. Для а-латуни марки 70/30 технической чистоты обе группы авторов нашли, что показатель степени равен 0,2 и не зависит от температуры. С другой стороны, в а-латуни высокой чистоты, по данным Бурке, показатель  $n$  меняется от 0,35 до 0,5 в интервале температур 500—850°C. Миллер [37] для ряда углеродистых сталей нашел, что в интервале температур 815—1250°C показатель  $n$  изменяется от 0,08 до 0,22. Измерения на очищенном зонной плавкой свинце [38] показали, что для него  $n = 0,4$  и не зависит от температуры. Боллинг и Вайнгард [39] определили  $n$  для некоторых сплавов Pb. Их результаты представлены в табл. 6.1. В сплаве Al (2% Mg) было обнаружено [28] изменение  $n$  от 0,17 до 0,45 между 400 и 460°C.

Таблица 6.1

Содержание примеси, %	$n$
Pb, очищенный зонной плавкой	0,40
0,005 Ag	0,48
0,01 Ag	0,48
0,02 Ag	0,52
0,04 Ag	0,57
0,005 Au	0,56
0,02 Au	0,6

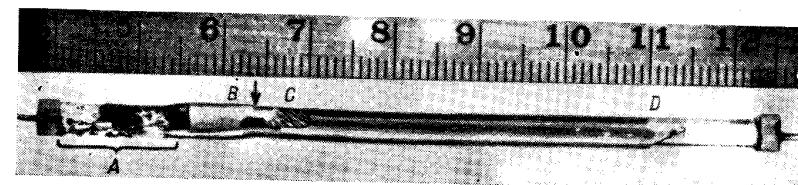
Величину  $n$  можно существенно менять [40], воздействуя на образец во время роста зерна ультразвуком. Например, в Cu значение  $n$  увеличивается от 0,11 (без ультразвука) до 0,31 (с ультразвуком). Это объясняется, по-видимому, тем, что ультразвуковые колебания дают возможность границе оторваться от точек закрепления (например, включений).

Основные преимущества метода вторичной рекристаллизации заключаются в том, что энергия, запасенная в самих границах, термически стабильна и может меняться в довольно широких пределах. Когда энергия границы зерна составляет  $\sim 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>, для «запасенной энергии» получаем  $3 \cdot 10^{-15}$  и  $3 \cdot 10^{-18}$  эрг/атом, если радиус кривизны границы изменяется от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  см. (Напомним для сравнения, что при 1000 K  $kT = 1,4 \cdot 10^{-13}$  эрг/атом.)

## Миграция границы в магнитных полях

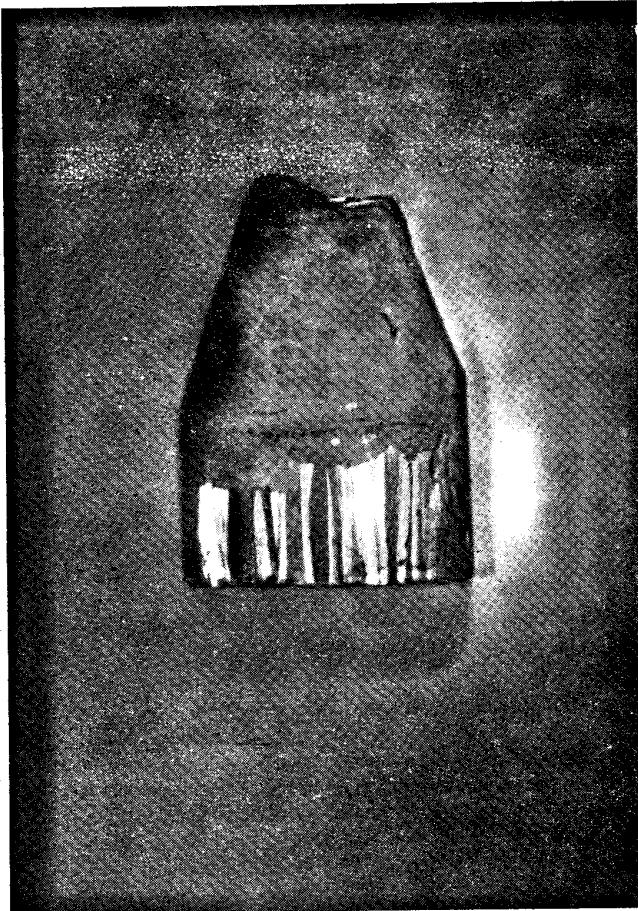
При исследовании некоторых металлов, например Bi, для создания силы, действующей на границы зерен [41, 42] и приводящей к их миграции, можно использовать различие в магнитной восприимчивости в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси с. «Давление»  $p$  на единицу площади границы, обусловленное этим эффектом, составляет [42]

$$p = \frac{\Delta\chi}{2} H^2 (\cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2), \quad (6)$$



Фиг. 6.1. Миграция границы зерна в бикристалле висмута при воздействии магнитного поля. Граница зерна (в точке D) возникла в холоднодеформированной зоне в точке C; расстояние CD равно 4 см [42].

где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — углы между направлением поля и осями с для каждого из двух смежных кристаллов,  $H$  — напряженность магнитного поля,  $\Delta\chi$  — разница магнитных восприимчивостей в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси с. Сила  $p$  направлена в сторону кристалла с большим углом  $\theta$  и не зависит от направления поля. Маллинз [42] показал на поликристалле Bi, что магнитные силы способствуют строгой преимущественной ориентации зерен во время их роста. Эксперименты на длинных монокристаллических прутках Bi, очищенных зонной плавкой и локально деформированных для получения бикристалла путем рекристаллизации, позволили наблюдать миграцию индивидуальной границы зерна в магнитном поле вдоль всего прутка (фиг. 6.1). В экспериментах Маллинза (фиг. 6.1) «магнитное давление» на границу ( $\theta_1 = 78^\circ$ ,  $\theta_2 = 36^\circ$ ,  $H = 1,8 \cdot 10^3$  Гс,  $\Delta\chi = 1,8 \cdot 10^{-6}$ ) составляло  $7,8 \cdot 10^3$  дин/см<sup>2</sup>. Магнитный метод пригоден для материалов, которые удовлетворяют следующим требованиям: а) обладают сильной анизотропией магнитной восприимчивости вдоль главных направлений и б) обладают слабыми эффектами магнитострикции и анизотропии термического расширения.



Фиг. 6.2. Миграция границы зерна в бикристалле свинца благодаря наличию полосчатой субструктуры в одном из зерен [43].

#### *Миграция границ зерен, обусловленная наличием субструктуры*

Полосчатая субструктура кристалла, выращенного из расплава, дает термически стабильную движущую силу миграции границ зерен [43]. Большеугловые границы можно ввести в полосчатый кристалл, выращенный из расплава, с помощью пластической де-

формации небольшой его области. При соответствующей термической обработке деформированная часть кристалла рекристаллизуется. Искусственные зерна, полученные рекристаллизацией, растут в недеформированную область кристалла, оставляя позади себя область, свободную от субструктуры (фиг. 6.2). В Pb движущая сила миграции, обусловленной наличием полосчатой субструктуры, составляет приблизительно 2000 эрг/см<sup>3</sup>. Ост и Раттер [43] нашли, что, несмотря на наблюдаемые иногда различия картин полосчатой субструктуры, можно получать приемлемую и воспроизводимую субструктуру путем тщательной регулировки условий кристаллизации. Для того чтобы получить контролируемое ориентационное соотношение между субструктурой и растущими зернами, метод Оста и Раттера [43] был улучшен в работе [44]. Свободный от полосчатости кристалл (зародыш) необходимой ориентировки соединялся с выращенным из расплава полосчатым кристаллом следующим образом: кристаллы подводились друг к другу в особом контейнере, узкая зона на стыке двух кристаллов расплавлялась. Эта зона, затвердевая, соединяла кристаллы.

Большие преимущества этой методики состоят в возможности наблюдать миграцию индивидуальной границы и в термической стабильности полосчатой субструктуры. Применение метода ограничивается тем обстоятельством, что движущая сила не может меняться в широких пределах.

#### *Радиационные дефекты*

По аналогии с методом Оста и Раттера [43] в качестве движущей силы процесса миграций границ могут быть использованы [46] дефекты, создаваемые облучением [45]. Энергия кристалла, содержащего радиационные дефекты, выше, чем энергия совершенного кристалла. Поскольку граница, мигрируя через кристалл, устраняет радиационные дефекты, она испытывает движущую силу, направленную в сторону необлученного кристалла.

Основным достоинством этого метода является то, что движущая сила может меняться в очень широких пределах. Однако термическая нестабильность дефектов ограничивает интервал температур, в котором метод может быть использован.

#### *Миграция границ в электрических полях*

Наблюдения [47, 48] за формой поверхности металла в высоких электрических полях и при высоких температурах указывают на то, что электрическое поле вызывает перенос атомов металла. Сходный механизм наблюдался в случае границ зерен; в этом случае происходит их миграция [49, 52]. Был предложен ряд объяснений [52] наблюдаемого явления. Однако до сих пор нет такого

объяснения, которое находилось бы в удовлетворительном соглашении со всеми экспериментальными фактами. В наиболее широко принимаемой модели предполагается случайное перемещение металлических ионов между граничными зернами. В отсутствие электрического поля суммарный поток ионов через границу в среднем равен нулю. Электрическое поле делает переходы ионов в одном из двух направлений более вероятными. Это приводит к суммарному потоку ионов и в результате к миграции границы. В ряде металлов (например, в Cu) при некоторой критической температуре направление миграции меняется на обратное. Этот эффект до сих пор остается непонятным. Кристалл, остающийся позади границы, мигрирующей в электрическом поле, имеет очень низкую плотность дислокаций. Поэтому указанный эффект можно использовать для получения довольно совершенных монокристаллов.

#### *Миграция, обусловленная поверхностной энергией границы*

Данн [53] предложил экспериментальный метод измерения подвижности границы в функции взаимной ориентации зерен. В этом методе используется бикристалл с границей, параллельной его продольной оси. С помощью соответствующей резки и отжига один конец границы искривляется таким образом, чтобы он выходил на боковую поверхность бикристалла (фиг. 6.3).

С помощью соответствующей резки и отжига один конец границы искривляется таким образом, чтобы он выходил на боковую поверхность бикристалла (фиг. 6.3). В результате при отжиге образца один кристалл растет за счет другого благодаря движению изогнутой части границы. Движущей силой миграции в данном случае является стремление уменьшить площадь поверхности границы. Во время установившегося процесса миграции кривизна границы сохраняется, поэтому движущая сила остается постоянной.

Разновидность этого метода была использована Ратсон и Ху [54]. Граница зерна, перпендикулярная оси вращения образца конусной формы, может уменьшать свою площадь, перемещаясь по направлению к вершине конуса. Это движение обусловлено силой, величину которой легко определить и которую можно изменять в широких пределах, используя конусы с различными углами при вершине.

О миграции границ зерен в поле упругих деформаций, обусловленных ультразвуковыми колебаниями, сообщали Хайес и Шайн [40, 55], а также Айзентсон и Спивак [56]. Исследования кинети-



Фиг. 6.3. Схематическое представление метода Данна [53] для изучения миграции границ зерен с постоянной движущей силой. Кристалл I растет за счет кристалла II.

ки рекристаллизации Cu и подвижности границ зерен в  $\gamma$ -Fe указывают на увеличение подвижности границ при воздействии ультразвуковых колебаний. Под воздействием ультразвука кажущаяся энергия активации миграции границ зерен в Cu снижается от 31 до 17 ккал/г · атом. Возможно, что звуковые колебания способствуют отрыву границ от точек закрепления.

#### *Другие методы*

Миграцию границы зерна можно вызвать с помощью градиента любого параметра, от которого зависит энергия границы, например градиента температуры, давления, концентрации растворенных атомов и т. п. Поскольку граница, перемещаясь в благоприятном направлении, может снизить свою энергию, возникает движущая сила миграции. Однако расчет этой силы осложняется неоднозначными эффектами.

Сузуки [57], Робертс и др. [58] исследовали влияние градиента температуры на миграцию границы зерна. Миграцию границ зерен при наличии градиента температуры можно количественно объяснить [59] механизмом, аналогичным механизму зонной плавки с температурным градиентом [60], если допустить, что граница зерна имеет конечную толщину и ведет себя как индивидуальная фаза.

Влияние градиента давления на миграцию границ зерен изучалось Маллинзом [42]. Однако получить такие большие центробежные поля, которые обеспечили бы возможность миграции границ зерен на большие расстояния, оказалось невозможно.

Движущей силой миграции границ зерен может служить также разность поверхностных энергий. Можно ожидать, что, когда поверхностные энергии двух зерен бикристалла различны, зерно с меньшей поверхностной энергией будет расти за счет другого. Было убедительно показано [61—63], что развитие вторичной, связанной с поверхностью, рекристаллизации обусловлено именно этим эффектом.

В табл. 6.2 (заимствованной из книги [64]) представлены значения движущих сил миграции и даны уравнения, определяющие эти силы для различных методов, указанных выше.

#### *6.2. Экспериментальные результаты*

В этом разделе будет обсуждаться влияние экспериментальных факторов: концентрации примесей, ориентационного соотношения и т. п. — на подвижность границ зерен в чистых металлах, твердых растворах и материалах, содержащих вторую фазу.

Таблица 6.2

Источник	Уравнения движущей силы	Принятые значения параметров
Энергия, запасенная при деформации	$P = \Lambda \mu \delta^2$	$\Lambda = 10^{11} \text{ см}^{-2}$ $\mu \delta^2 \approx 10^{-3} \text{ эрг/см}$
Энергия границ зерен	$P = \frac{2\gamma}{r}$	$2 \cdot 10^5$ $r = 10^{-2} \text{ см}$
Поверхностная энергия	$P = \frac{2 \Delta \gamma'}{d}$	$d = 10^{-3} \text{ см}$ , $\Delta \gamma' = 100 \text{ эрг/см}^2$
Магнитное поле	$P = \frac{\Delta k}{2} H^2 (\cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2)$	$H = 10^5 \text{ ГС}$ , $\theta_1 = 36^\circ$ , $\theta_2 = 78^\circ$ , Sb
Упругая энергия	$P \approx \frac{\sigma^2}{2} \left( \frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right)$	$\sigma = 10^8 \text{ дин/см}^2$ , $E_1 = E_2 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$
Температурный градиент	$P = \frac{\Delta S \cdot 2a \cdot \text{град} T}{\varphi}$	$\Delta S = 2 \text{ ккал/гр.атом}$ , $2a = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ , $\varphi = 10 \text{ см}^3/\text{гр.атом}$

Символы, используемые в табл. 6.2, имеют следующие значения:  $\Lambda$  — плотность дислокаций;  $\mu \delta^2$  — энергия дислокаций;  $\mu$  — радиус зерен в матрице;  $\Delta \gamma'$  — разность поверхностных энергий двух смежных зерен;  $H$  — толщина листа;  $d$  — магнитное поле;  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — углы между направлениями осей с и магнитным полем;  $\sigma$  — упругое напряжение;  $E_1$  и  $E_2$  — упругие модули смежных зерен;  $\Delta S$  — разность энтропий между границей зерна и кристаллом;  $2a$  — толщина границы;  $\varphi$  — атомный объем.

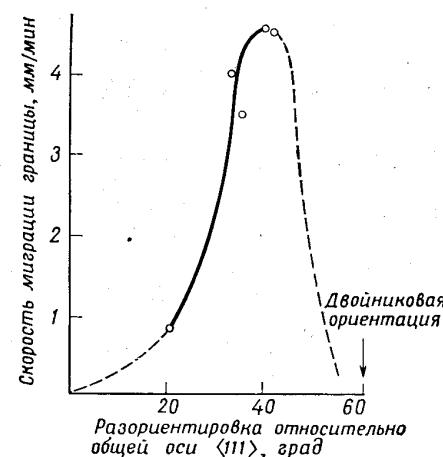
### 6.2.1. Чистые металлы

#### Влияние ориентационного соотношения между зернами

Можно ожидать, что в общем случае подвижность границы зерна  $\mu$  является функцией взаимной ориентации двух зерен (определенной тремя параметрами). Пока, по-видимому, ни для одного из материалов не существует полного набора количественных данных, связывающих  $\mu$  со всеми тремя ориентационными параметрами. Однако был сделан ряд попыток определить влияние разориентации зерен на подвижность границ, и в частности границ, которые характеризуются высокой плотностью совпадающих узлов.

Рассмотрим вначале результаты экспериментов на поликристаллах. Корнфельд и др. [14] наблюдали заметную анизотропию роста зерен при рекристаллизации Al (99,5%Al). Эту анизотропию они объясняли изменением подвижности границ зерен. Часто после рекристаллизации внутри больших зерен сохраняются очень маленькие кристаллы. Тидема и др. [65] показали, что эти внедренные кристаллы имеют ориентацию, двойниковую по отношению к решетке окружения или близкую к ней. Подвижность границ при такой ориентации очень мала, и поэтому маленькие кристаллы достаточно устойчивы. Аналогичные результаты получили Лакомб и Бергезан [66], Симпсон и др. [67] и Ратенау [68]. Бек и др. [69] наблюдали, что те из кристаллов, образующихся при рекристаллизации вблизи царапины в слабодеформированном Al, которые повернуты по отношению к кристаллам матрицы приблизительно на  $30^\circ$  вокруг общей оси  $\langle 111 \rangle$ , растут в несколько раз быстрее остальных. Аналогичные результаты получили Кук и Рихардс [70]. Они наблюдали анизотропию роста новых зерен около вмятин в образцах Cu, обладающих кубической текстурой. Весьма убедительные доказательства ориентационной зависимости миграции границ зерен были получены в работах Кохара и др. [71, 72]. Монокристалл Al прокатывался на 80% таким образом, что создавалась очень четкая текстура деформации (с почти единственной ориентацией); одна сторона прокатанной полосы шлифовалась, после чего проводился отжиг при  $350^\circ\text{C}$ . Новые зерна, зародившиеся благодаря шлифовке, проникали до противоположной стороны ленты. Было обнаружено, что новые зерна связаны с текстурой прокатанного кристалла тем, что они повернуты примерно на  $38^\circ$  вокруг оси  $\langle 111 \rangle$  — общей оси для матрицы и растущих зерен. Тщательное исследование зависимости подвижности границ от взаимной ориентации зерен провели Кронберг и Вильсон [73]. Исследуя рекристаллизацию сильно деформированной Cu (99,99% Cu), они определяли методом рентгеновской дифракции ориентационные соотношения между деформированным и рекристаллизо-

ванным материалом. Оказалось, что преимущественно наблюдаются следующие ориентационные соотношения: поворот на  $22$  и  $38^\circ$  относительно общей оси  $\langle 111 \rangle$  или поворот на  $19^\circ$  относительно оси  $\langle 100 \rangle$ . Ориентационные соотношения этого типа часто называют ориентационными соотношениями Кронберга — Вильсона. Соотношения Кронберга — Вильсона относятся к более общему классу особых ориентационных соотношений, характеризующихся высокой плотностью совпадающих узлов (гл. 1). Следует



Фиг. 6.4. Скорость миграции границ зерен в зависимости от угла разориентации (относительно общего направления  $\langle 111 \rangle$ ), измеренная на алюминии технической чистоты [74].

отметить, что в экспериментах [73] не все зерна имели ориентационные соотношения, точно соответствующие особым; наблюдавшиеся отклонения составляли  $\pm 5^\circ$ . Из наблюдений [73] следуют два вывода: границы, связывающие зерна с особой взаимной ориентацией, обладают особыми свойствами (например, подвижностью), отличающими их от всех других границ; эти особые свойства сохраняются даже тогда, когда имеется значительное отклонение от особой ориентации. Эксперименты, подобные [73], были проведены также Либманом и Люкке [74]. Эти авторы изменили скорость миграции границ зерен в функции угла разориентации зерен относительно общей оси  $\langle 111 \rangle$  и нашли, что максимум скорости соответствует углу  $\sim 40^\circ$  (фиг. 6.4). Этот результат согласуется с выводами Иошида и др. [75], которые, исследуя монокристаллы Al, отметили, что новые (рекристаллизованные) зер-

на имеют в основном ориентацию относительно деформированной матрицы, отвечающую повороту на  $40^\circ$  вокруг оси  $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ ; повороты вокруг других осей  $\langle 111 \rangle$  встречаются сравнительно редко. Предпочтительную ось  $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$  можно рассматривать либо как нормаль к плоскости поперечного скольжения, либо как ось поворота, которая ближе всего к тому, чтобы давать почти чистую границу наклона. Аналогичные результаты были получены для границ наклона в Al типа  $\langle 100 \rangle$ .

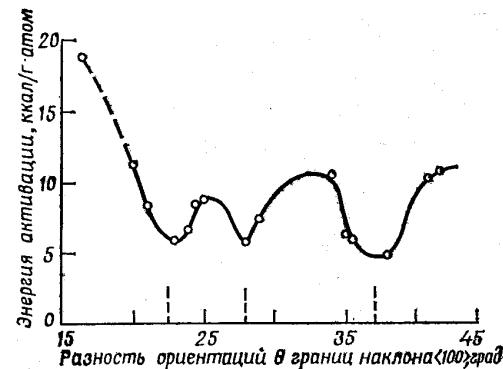
Было найдено, что особые свойства имели границы наклона, соответствующие повороту на  $23^\circ$  вокруг оси  $\langle 100 \rangle$  (соотношение с высокой плотностью совпадающих узлов) [76]. Высокая подвижность границ, отвечающих особым ориентациям, подобным ориентационным соотношениям Кронберга — Вильсона в Al, наблюдалась также в Nb (о.д.к.-структура) [77]. Однако во всех экспериментах на поликристаллах существует некоторая неопределенность в относительной величине сдвигов по различным плоскостям  $\langle 111 \rangle$  при пластической деформации. Например, Чижек и Хайнер [78], изучая анизотропию роста рекристаллизованных зерен в деформированных монокристаллах Al (99,99% Al), пришли к выводу, что структура деформации оказывает большее влияние на анизотропию, чем ориентационное соотношение.

Поскольку, с другой стороны, имеется большое количество данных, указывающих на отчетливую и достаточно сильную связь между подвижностью границ и ориентационным соотношением между зернами, маловероятно, что выводы [78] следует обобщать на все случаи. Наиболее подробные сведения относительно ориентационной зависимости подвижности границ были получены в экспериментах на бикристаллах. Результаты этих экспериментов обсуждаются ниже.

Метод Данна [53], основанный на миграции изогнутой границы (фиг. 6.3) в бикристалле, впервые был применен Остом и др. [79]. Они использовали бикристаллы Al, в которых каждый кристалл имел направление  $\langle 110 \rangle$ , параллельное направлению роста. Границу создавали симметричным поворотом кристаллов вокруг общего направления  $\langle 110 \rangle$ . Было установлено, что подвижность 85-градусной границы наклона значительно выше, чем 55-градусной границы. Энергия активации миграции 55- и 85-градусных границ равнялась 15 и 13 ккал/г·атом соответственно.

Важные эксперименты по кинетике миграции границ зерен в чистых бикристаллах Pb и Cu были проведены в работах [79—86]. Энергия активации миграции границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в бикристаллах Pb, очищенных зонной плавкой, в зависимости от угла разориентации зерен обнаруживает минимумы при углах разориентации около  $23$ ,  $28$  и  $37^\circ$  (фиг. 6.5) [83]. Углы, отвечающие наиболее низким значениям энергии активации (5—6 ккал/г·атом), приблизительно соответствуют разориентациям относительно  $\langle 100 \rangle$ ,

которые характеризуются высокой плотностью узлов совпадения. Этот результат отчетливо указывает на различие структур разных большеугловых границ зерен. Экспериментальные данные, полученные на Pb, указывают на справедливость представлений о том, что большеугловые границы между зернами, связанными ориентационными соотношениями, близкими к особым, имеют необычные свойства. Аналогичные результаты были получены при исследовании миграции границ зерен в бикристаллах Cu очень высокой



Фиг. 6.5. Энергия активации миграции границ зерен в зависимости от угла разориентации зерен для границ наклона  $\langle 100 \rangle$  в свинце, очищенным зонной плавкой [83].

чистоты. Границы с высокой плотностью узлов совпадения имели более высокую подвижность, чем некогерентные границы, в которых совпадающие узлы отсутствуют [84, 85].

Каждая граница миграции составляла 20,2 ккал/г·атом. Этот результат хорошо согласуется с измерениями Лехенриси [87], согласно которым каждая граница миграции в Cu равна 19,8 ккал/г·атом. Фруа и Димитров [88], а также Ратс и Гордон [89] выполнили аналогичные, но менее подробные исследования.

Не следует забывать о том, что наблюдаемое различие в скорости миграции границ при разной ориентации зерен может быть частично обусловлено примесями, сохраняющимися после зонной очистки материала. Поскольку кислород замедляет миграцию границ зерен в Pb [90], можно предполагать, что именно кислород является той остаточной примесью, которая частично ответственна за эффекты, наблюдаемые в Pb [86]. Эта мысль подтверждается еще и тем фактом, что при высоких температурах в очищенных зонной плавкой Pb [83] и Cu [84, 85] преобладающие ориентации

не проявляются. Это можно объяснить снижением сегрегации примеси с ростом температуры. Поэтому, хотя различия в скоростях миграции границ и связаны с различиями в их структуре, не известно, обусловлены ли наблюдаемые различия непосредственно структурой границ или же частично являются результатом взаимодействия границ с примесями. В любом случае эксперименты по миграции указывают на различие в структуре границ с высокой и низкой плотностью узлов совпадения.

#### Влияние ориентации границы

Подвижность границы зависит не только от разориентации двух смежных зерен, но и от ориентации самой границы (характеризуемой двумя угловыми параметрами) относительно решеток этих двух зерен. По данным Бурке и Таркало [91], подвижность границ в Cu наиболее высока в направлении  $\langle 110 \rangle$ , принадлежащем общей плоскости кристаллов  $\{111\}$ . В направлении, нормальном к этой плоскости, подвижность в несколько раз меньше. В рекристаллизованном Al высокой чистоты Кохара и др. [72] нашли мелкие пластинчатые зерна. Эти зерна были похожи на пластинки видманштетовой структуры. Кристаллографический анализ показал, что пластинчатые зерна и матрица имеют общую плоскость  $\{111\}$ . Части границ мелких зерен, которые были параллельны плоскости  $\{111\}$  решетки (и являлись чистыми границами кручения), имели намного меньшую подвижность, чем другие части границ. Аналогичные данные о подвижности границ кристаллов, целиком размещенных внутри матрицы с достаточно однородной ориентацией, были получены рядом других авторов [26, 92—94]. Исследование подвижности границ двойников отжига [67, 68] показало, что часть границ, параллельная плоскостям  $\{111\}$  обоих кристаллов (когерентная часть), была неподвижна. Другие части обнаруживали значительную подвижность. Аналогичные результаты получил недавно Теннер [95]. При исследовании реакции упорядочения в сплаве Ni<sub>3</sub>Al он обнаружил, что только некогерентные границы двойников подвижны и являются активными центрами зарождения, в то время как миграция когерентных границ двойников незаметна.

При росте случайно ориентированных зерен их границы попадают иногда в положения, когда они почти параллельны определенным кристаллографическим плоскостям; в этом случае границы мигрируют очень медленно. В Al такие границы должны быть параллельны плоскостям  $\{111\}$  [14, 69], а в NaCl — плоскостям  $\{100\}$  [96]. Ратс и Ху [18] исследовали миграцию большеугловых границ в кристаллах Al, очищенных зонной плавкой и деформированных при  $-78^{\circ}\text{C}$  на 80% прокаткой по  $\langle 110 \rangle \langle 112 \rangle$ .

Согласно данным этих авторов, подвижности медленно и быстро движущихся сегментов границ могут различаться на порядок величины в зависимости от типа сегментов, несмотря на то что движущая сила для всех сегментов одинакова. Границы чистого наклона имеют более высокую подвижность, чем границы чистого кручения или границы смешанного типа. О больших различиях в подвижности границ наклона и кручения для кристаллов Al сообщали также Базу и Элбаум [97]. Экспериментальные результаты, приведенные в этом и в предыдущем разделах, будут обсуждаться в последующих разделах в свете атомных моделей миграции границ зерен.

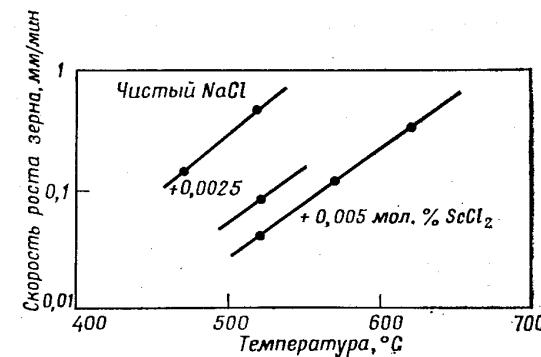
### 6.2.2. Твердые растворы

#### *Влияние примесей на подвижность границ*

Первые данные о влиянии примесей на подвижность границ были получены из наблюдений на поликристаллах. Смарт и Смит [98—100], а также ряд других авторов [101—102] показали, что при добавлении 0,01% Te к Cu (98,999%) температура ее «размягчения» повышается от 140 до 370°C. При энергии активации  $Q = 22,9$  ккал/г·атом [103] указанное увеличение температуры «размягчения» соответствует снижению скорости миграции границ зерен в  $10^6$  раз. Смарт и Смит [98] исследовали также влияние других примесей на температуру «размягчения» меди. Первые количественные данные о влиянии контролируемой концентрации примесных атомов на подвижность границ зерен получил Мюллер [96]. Он нашел, что подвижность границ зерен в NaCl снижается в 12 раз при добавлении 0,005% SrCl<sub>2</sub> (фиг. 6.6). Температурная зависимость скорости миграции границ при введении примесей не менялась. Бек и др. [28] сопоставили скорости роста зерен в Al высокой чистоты и в сплаве Al—Mg. Согласно их наблюдениям, скорость роста небольших зерен выше в чистом металле, однако по мере увеличения размера зерен кривые, полученные для этих двух материалов, пересекаются, так что при больших размерах зерен скорость их роста в сплаве выше, чем в чистом металле. Лесли и др. [104] показали, что 0,01% Mo и Mg оказывают значительное влияние на скорости миграции границ в Fe. Основной металл не был, однако, очищен зонной плавкой. Почти во всех опубликованных исследованиях было обнаружено, что подвижность границ зерен снижалась с увеличением содержания примесей [38, 39, 80—82, 105—115].

**Влияние специфических примесей.** Холмс и Уайнгард [109, 115] исследовали Sn, содержащее контролируемое количество примесей (Sb, Pb), и обнаружили корреляцию между атомным радиусом

примеси и ее влиянием на скорость миграции границ зерен. Такую корреляцию можно объяснить взаимодействием границ с полем деформации примесного атома. К несколько другому выводу ранее пришел Смит [116] на основе экспериментальных данных [99]. Он отметил, что снижение температуры рекристаллизации обратно пропорционально разности валентностей атомов основы и примеси. Люкке и Детерт [117], анализируя данные ряда других авторов, пришли к выводу, что определяющими параметрами



Фиг. 6.6. Влияние добавок SrCl<sub>2</sub> на скорость роста зерен в NaCl [96].

являются как различие атомных радиусов, так и различие валентностей. Этот вывод согласуется с результатами Оста и Раттера [82], полученными при исследовании миграции границ зерен в Pb высокой чистоты, содержащем небольшие добавки Ag и Au. Нессен и Уайгард [111], а также Тейлор и др. [110] отметили различное влияние на миграцию границ растворенных атомов, которые отталкиваются или притягиваются границами<sup>1</sup>. Было показано, что растворенные атомы, которые отталкиваются границей, замедляют рост зерен сильнее, чем растворенные атомы, которые притягиваются границей. Предполагаемое объяснение этого эффекта будет обсуждаться в разделе, посвященном теориям торможения границ примесями.

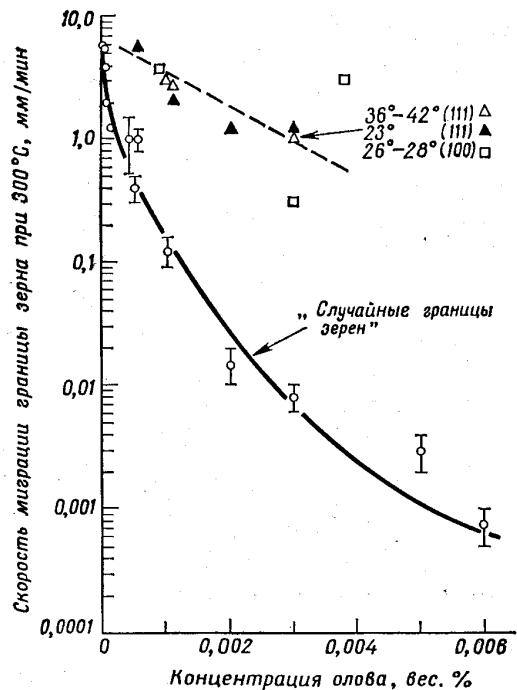
Почти во всех опубликованных к настоящему времени исследованиях речь идет о взаимодействии мигрирующих границ зерен с примесями замещения (т. е. с примесными атомами, которые находят-

<sup>1</sup> Предполагается, что растворенные атомы с коэффициентом распределения  $K_0 < 1$  ( $K_0 > 1$ ) притягиваются (отталкиваются) границей. Коэффициент распределения определялся как отношение концентрации атомов, растворенных в твердой фазе, к концентрации атомов, растворенных в жидкой фазе, когда обе фазы находятся в равновесии.

дятся главным образом в узлах решетки). Имеется лишь большое число работ [118 — 121], в которых изучалось влияние на миграцию границ примесей внедрения. Последние можно резюмировать следующим образом. Примеси внедрения мало влияют на подвижность границ зерен. Например, скорость миграции границ зерен в Fe снижается лишь на 20% при насыщении этого металла после зонного рафинирования углеродом. Теоретическое объяснение экспериментальных результатов, о которых мы говорили выше, будет дано в разделах, посвященных моделям миграции границ и теориям миграции границ в твердых растворах.

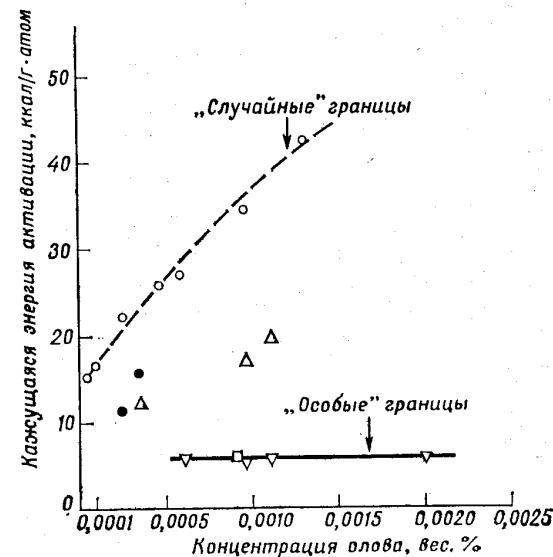
#### *Влияние ориентационного соотношения между зернами*

Данные о влиянии ориентационного соотношения на подвижность границ зерен в твердых растворах были получены из наблюдений на бикристаллах и поликристаллах. Обсудим вначале ре-



Фиг. 6.7. Зависимость скорости миграции границ при 300°C от содержания олова в свинце, очищенном зонной плавкой [80—82].

зультаты, полученные на бикристаллах. Ряд исследований кинетики миграции индивидуальной границы в бикристаллах Pb, содержащих контролируемое количество примеси, выполнен Остом и Раттером [80 — 82]. На фиг. 6.7 и 6.8 показаны наиболее важные результаты этих авторов. Из них можно сделать три вывода:



Фиг. 6.8. Энергия активации миграции границ зерен в функции содержания олова в свинце, очищенном зонной плавкой [80—82].

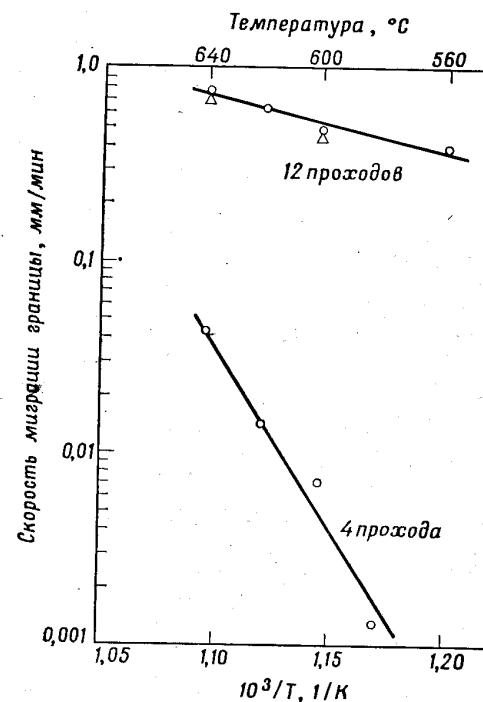
1. Очень малые количества примесей чрезвычайно сильно сдерживают миграцию границы, например 10<sup>-4</sup> ат.% Sn уменьшает скорость миграции в 4 раза.

2. Границы с высокой плотностью узлов совпадения и близкие к ним («особые» границы) в присутствии примесей замедляются меньше, чем границы с низкой плотностью узлов совпадения («случайные» границы). Использование Sn, Ag, Au в качестве примесей показало, что все три элемента дают аналогичные результаты, однако влияние Au и Ag сильнее, чем Sn.

3. Кажущаяся энергия активации миграции «случайных» границ растет с увеличением концентрации примесей, в то время как энергия активации миграции «особых» границ не зависит от присутствия примесей во всем изученном интервале концентраций.

Влияние небольших количеств примесей на подвижность границ зерен в Al исследовал Ауст [122]. Он подготовил два слитка Al, один из которых рафинировался с помощью 4 проходов зоны, а другой — 12 проходов (отношение сопротивлений  $R_{290\text{ К}}/R_{4,2\text{ К}}$  составляло 3000 и 9000 соответственно). Каждая энергия активации миграции границ в кристаллах низкой и высокой чистоты равнялась 84 и 13 ккал/г · атом соответственно (фиг. 6.9). Энергия активации миграции границ в Al высокой чистоты совпадает с энергией активации, полученной для самых быстрорастущих зерен при рекристаллизации сильно деформированного Al, очищенного зонной плавкой [123].

Влияние ориентационного соотношения на подвижность границ зерен в твердых растворах очевидно также из наблюдаемой скорости роста зерен при рекристаллизации деформированных поликристаллов. Связь между подвижностью границ зерен в твердых растворах и плотностью узлов совпадения для таких границ,

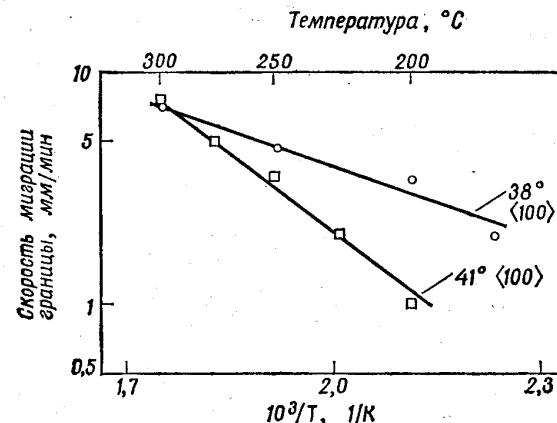


Фиг. 6.9. Зависимость от температуры скорости миграции «случайных» большеугловых границ зерен в алюминии, очищенным 4 и 12 проходами зоны.

которая следует из результатов Оста и Раттера [80 — 82], подтверждается исследованиями рекристаллизации Al с небольшими добавками Cu и твердых растворов Cu — Ge [88, 89, 121]. Границами с наиболее высокой подвижностью в этих материалах оказались границы между зернами, разориентированными на угол 40° относительно {111}, на угол 35 — 37° относительно {100} и 39 — 44° относительно {111}. Ост и Раттер обнаружили «особые» свойства у границ, соответствующих повороту зерен приблизительно на 36 — 42° или на 23° вокруг {111}, а также на 23, 28 и 37° вокруг {100}. Все они отвечают ориентационным соотношениям, близким к соотношениям с высокой плотностью узлов совпадения.

Ху и др. [125] провели аналогичное исследование рекристаллизации Al высокой чистоты и Al, содержащего контролируемое количество примесей. Для изучения влияния примеси на подвижность границ зерен был использован метод, описанный Кохара и др. [71] (см. раздел, посвященный влиянию ориентационного соотношения на подвижность границ в чистых металлах). Текстуры рекристаллизации, полученные в работе [125], предполагают, что границы с низкой плотностью узлов совпадения тормозятся примесями сильнее, чем границы с высокой плотностью узлов совпадения. Такие же результаты были получены Гудманом и Ху [126] при исследовании рекристаллизации нержавеющей стали. В этом материале наиболее высокой подвижностью обладали границы с высокой плотностью узлов совпадения. Отсюда следует, что границы с высокой плотностью узлов совпадения характеризуются наиболее слабым взаимодействием с атомами примесей. При температуре 1000°C максимальной подвижностью обладали границы, полученные поворотом решеток на 22° относительно оси {100}, а при 1300°C таковыми являлись границы, полученные поворотом на 40° относительно оси {111}. Возможно, что наблюдаемое изменение ориентационного соотношения для наиболее подвижных границ обусловлено разной температурной зависимостью энергии взаимодействия с примесями границ разного типа. Необходимо отметить, что «особые» ориентационные соотношения, отмечаемые в экспериментах по рекристаллизации, заметно отличаются от соотношений идеального соответствия решеток. Этот факт подтверждается тщательным исследованием ориентационных соотношений между 1200 новыми (рекристаллизованными) зернами и деформированной матрицей в Al и сплавах Al с Fe, Si и Mg в интервале концентраций от ~0,2 до 0,5% [127]. В большинстве случаев границами, склонными к росту, были границы с высокой плотностью узлов совпадения, однако отмечались также значительные отклонения (до 12°) от идеальных ориентационных соотношений. На этом основании Люкке и др. [127] подвергли сомнению важность концепции плотности узлов совпадения.

Влияние содержания примесей на подвижность границ с различными ориентационными соотношениями (границ с высокой и низкой плотностью узлов совпадения) исследовалось Грином и др. [128]. В Al с примесями Fe и Si (0,1% каждого) преимущественный рост зерен с границами, отвечающими ориентационным соотношениям с высокой плотностью узлов совпадения, отсутствовал; избирательный рост зерен наблюдался лишь тогда, когда некоторое количество примеси выделялось из раствора; однако при



Фиг. 6.10. Температурная зависимость скорости миграции границ зерен, образованных поворотом на 38 и 41° вокруг оси  $\langle 100 \rangle$ . Поворот на 38° вокруг оси  $\langle 100 \rangle$  создает «особую» границу, в то время как поворот на 41° — «случайную» границу [83].

полном выделении примеси избирательный рост вновь отсутствовал. Как отмечал Бек [129], влияние примесных атомов на подвижность границ существенно зависит от движущей силы. В экспериментах Грина и др. [128] движущая сила была сравнительно низкой. Если те же эксперименты проводить при большей движущей силе (при деформации на 80%), то в кристаллах Al, содержащих 0,09% Fe, 0,08% Si и 0,033% Zn, можно обнаружить существенную разницу в подвижности границ разного типа [130]. Это позволило выдвинуть предположение [128] о том, что противоречивые результаты, полученные в некоторых ранних работах, могут объясняться влиянием примесей. Было найдено, например, что в деформированных кристаллах Al с примесями скорость миграции границ зерен не зависела от ориентационных соотношений [10]. Однако детальный пересмотр результатов [10] в работе [131] показал, что даже в этом случае распределение ориентаций не впол-

не случайно. Оказалось, что результаты [10] можно хорошо описать, используя представление о том, что определенные ориентационные соотношения должны исключаться.

Ряд авторов рассмотрели влияние температуры на анизотропию миграции границ зерен в твердом растворе. Ост и Раттер [80—85] показали, что анизотропия подвижности границ зерен в Pb с примесями Ag, Au, Sn уменьшается с ростом температуры (фиг. 6.10). Эти результаты согласуются с данными, полученными на высокоочистых Al [125], Cu [68, 132] и Zr [133—136]. В Zr, например, высокая подвижность «особых» границ исчезает при температурах, близких к точке плавления. Ост и Раттер [80—85] показали также, что различие в поведении «особых» и «случайных» границ исчезает при температурах, близких к точке плавления (фиг. 6.10). Аналогичный результат был получен Боллингом и Уайнгардом [39] при изучении роста зерен в рафинированном Pb с контролируемыми добавками Ag, Au, Sn.

При очень низких температурах (ниже 200°C) наблюдается скачок кажущейся энергии активации миграции границ зерен в Pb [137]. Аналогичные результаты были получены недавно при изучении роста зерен в Cu, очищенной зонной плавкой [138], и в Cd высокой чистоты [139]. Результаты работы [138] согласуются [с более ранними исследованиями [140, 141].

### 6.2.3. Двухфазные материалы

Мигрирующая граница зерен взаимодействует с включениями второй фазы независимо от того, являются ли последние твердыми, жидкими или газообразными. Обсудим эти три случая раздельно.

Первые данные о влиянии твердых включений на миграцию границ зерен были получены, по-видимому, Джифрисом и др. [142] при изучении роста зерен в W, содержащем торий. Влияние включений второй фазы на рост зерна было затем показано Беком и др. [143]. Эти авторы исследовали сплав Al с 1,1% Mg. Магний-алюминиевая интерметаллическая фаза присутствовала вплоть до 650°C, но полностью растворялась выше 650°C. Ниже 650°C в рекристаллизующихся поликристаллах быстро достигался предельный размер зерна и дальнейший рост не происходил. Выше этой температуры в отсутствие включений наблюдался непрерывный рост зерен. Бурке [20] получил аналогичные результаты на а-латуни технической чистоты (которая содержала включения) и латуни высокой чистоты. Оказалось, что время, необходимое для достижения определенного размера зерна в а-латуни, уменьшается в 20 раз, если металл перед холодной деформацией подвергается высокотемпературному отжигу. Бурке предположил поэтому, что высокотемпературный отжиг приводит к коалесценции примесных час-

тиц. Данные о сильном влиянии субмикроскопических частиц на скорость миграции границ зерен были получены рядом других авторов [144, 145, 289]. Выделение «свежих» частиц при миграции может привести к торможению границы. Если мигрирующая граница зерна временно останавливается, на ней может произойти выделение частиц, которые будут тормозить ее дальнейшее движение. Было обнаружено, что останавливают или замедлять миграцию может плавление границ зерен [20]. Это может быть обусловлено тем обстоятельством, что расплавленные участки границ действуют подобно частицам включений. Дополнительные экспериментальные факты, имеющие отношение к взаимодействию границ зерен и твердых включений, будут обсуждаться в разделе о механизмах взаимодействия между мигрирующими границами и включениями.

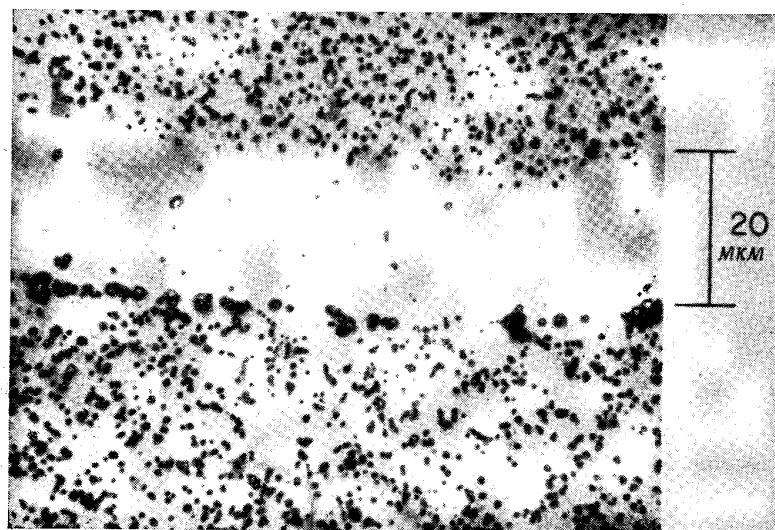
Миграция границ и рост зерен в присутствии жидкой фазы в последнее время изучались на ряде систем. Бурке [146] наблюдал миграцию границ зерен в двухфазном керамическом материале. Аналогичные эксперименты были проведены Ван Флеком и Риггером [147] в магнезиовюрсте в присутствии расплавленной пленки окиси кремния, Смитом и Спенсером [148] на системе Ni—Ni<sub>3</sub>S, которая содержала жидкую пленку Ni<sub>3</sub>S по границам, Риггером и др. [149], а также Ван Флеком и Мадденом [150] на системах, которые содержали у границы две твердые и одну жидкую фазы. Было показано, что скорость роста зерен в присутствии жидкой фазы увеличивается или уменьшается по сравнению со случаем, когда все фазы твердые. Из величин кажущейся энергии активации роста зерен был сделан вывод о том, что процесс роста зерен в присутствии жидкой фазы контролируется главным образом поверхностной диффузией. В присутствии двух твердых и одной жидкой фаз всегда наблюдалась более низкая скорость роста, чем в соответствующих системах, содержащих только одну твердую или одну жидкую фазу. Этот факт был объяснен различием составов двух твердых фаз и более сложным характером диффузионного процесса, чем при росте зерна в сплаве, содержащем лишь одну твердую фазу.

Первые данные о том, что миграцию границ зерен могут тормозить газовые пузырьки, были получены, по-видимому, Миддлтоном и др. [151]. Эти авторы показали, что платиновая проволока, полученная спеканием спрессованного порошка и последующим волочением через фильтеру, рекристаллизуется при более высоких температурах, чем проволока, полученная литьем и протяжкой. Этот результат дает основание считать, что увеличение пористости приводит к снижению скорости рекристаллизации, несмотря на то что сильная холодная деформация частично заливает поры. Результаты [151] указали также на возможность получения чистой термопарной Pt со «стабилизированным зерном». Пучки тонких

проводок или пакеты листов штамповались совместно и частично сваривались. Результирующая пористость оказывалась достаточной для того, чтобы задержать в значительной мере разупрочнение материала в условиях высокотемпературной ползучести. Влияние пор на кинетику роста зерен было наглядно продемонстрировано Гегузиным и др. [152], а также Архаровым [153]. Эти авторы исследовали влияние на рост зерен макроскопических пор в образцах латуни, пористость которой создавалась частичным испарением Zn, и в образцах меди, поры в которую вводились с помостью термоциклирования. Кинетика роста зерен исследовалась при различных давлениях. Поскольку давление способствовало заливанию пор, оказалось возможным изучать влияние распределения пор на рост зерен. Эксперименты показали, что скорость роста зерен резко увеличивается с увеличением давления. Это предполагает наличие взаимодействия между порами и мигрирующими границами зерен. Обратный эффект — миграцию границ зерен, обусловленную включениями, — обнаружил Филимонов [154]. Этот эффект связан, по-видимому, с явлением Киркендаля и не относится непосредственно к взаимодействию границ зерен с порами. Дополнительные данные о взаимодействии границы зерна с газовыми пузырьками или жидкими включениями будут обсуждаться в следующем разделе.

Опубликованные данные о взаимодействии между мигрирующими границами зерен и включениями относятся главным образом к следствиям, вытекающим из этого взаимодействия. Лишь незначительное число работ имеет прямое отношение к механизмам взаимодействия. Последние указывают на существование трех основных механизмов взаимодействия: 1) при небольших движущих силах за торможение ответственны включения, увлекаемые мигрирующей границей; 2) когда движущая сила миграции границ преодолевает силу торможения, обусловленную включениями, граница освобождается от включений и проходит через решетку, не меняя распределения включений; 3) в некоторых сплавах на основе Ni, содержащих когерентные частицы  $\gamma'$ -фазы (Ni<sub>3</sub>Al), взаимодействие между мигрирующей границей и частицами приводит к растворению небольших частиц у границы и выделению новых частиц в решетке позади границы. Рассмотрим вначале экспериментальные данные по увеличению частиц мигрирующими границами зерен впервые указано Смитом [155]. Данные об этом явлении были получены как для газовых, так и для твердых включений. Вывод о возможности увеличения газовых пузырьков границами в работах [156—158] был сделан на основе экспериментов на облученных нейтронами и отожженных образцах урана. Пузырьки большого диаметра наблюдались главным образом на границах зерен. Количество и величина пузырьков внутри зерен были

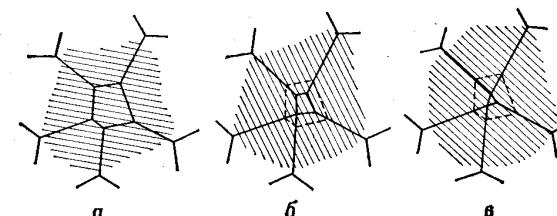
всегда значительно меньше. Поскольку заметная растворимость газа, вызывающая рост пузырьков (оствальдовское созревание) [159 — 161], отсутствовала, был сделан вывод о том, что происходит захват пузырьков границами зерен, вызывающий наблюдаемую коалесценцию пузырьков на границах. Аналогичные результаты были получены Гегузиным и Парицкой [162], Гринау [163], Эллсом и Эвансом [164, 165], а также Лумисом и Прачтом [166].



Фиг. 6.11. Микрофотография, на которой видна зона, свободная от частиц, позади границы, мигрирующей в направлении нижнего края рисунка.  $\times 850$  [172].

Наблюдения на сплавах, содержащих *твердые частицы*, показали, что мигрирующая граница может вызвать перемещение оксидных и карбидных частиц относительно решетки матрицы (фиг. 6.11) [167 — 174]. Включения окислов  $GeO_2$  и  $B_2O_3$  при температуре 650 — 1050°C перемещались быстро (со скоростью до 1 мкм/мин); частицы  $SiO_2$  были менее подвижны, а частицы  $Al_2O_3$  в матрице Си были практически неподвижны. Малоподвижны были также частицы Ag, выделившиеся в матрице W [168]. Однако частицы Ag, выделяющиеся в Sn, были подвижны [169]. Границами увлекались даже частицы диаметром около 10 мкм. Данные о различной подвижности частиц разного типа дают основание предположить, что подвижность твердых оксидных частиц связана как с

диффузией внутри частиц, так и со структурой поверхности раздела частица — матрица. Роль поверхности раздела частица — матрица отчетливо показана для частиц  $Al_2O_3$ . Частицы  $Al_2O_3$ , искусственно введенные в матрицу Ni или Ag [175, 176], были подвижны. Но ростовые частицы  $Al_2O_3$ , полученные методом внутреннего окисления, оказались почти неподвижны [174]. Причина различного поведения ростовых и механически введенных частиц  $Al_2O_3$  обусловлена структурой поверхности раздела. Ростовые частицы когерентны и сильно связаны с матрицей, тогда как механически введенные частицы некогерентны.



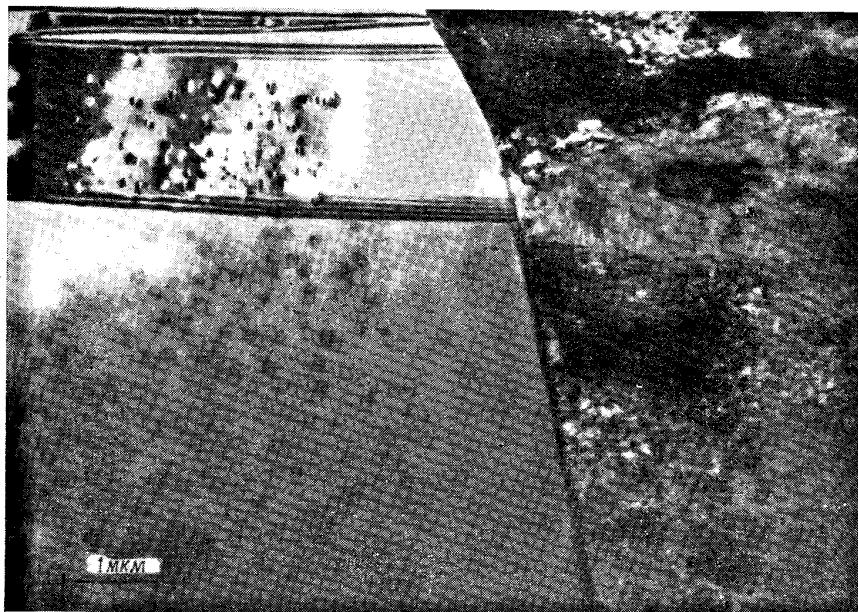
Фиг. 6.12. Образование больших скоплений частиц, окруженных свободной зоной, вследствие увеличения частиц границами: *a* — структура зерен после первичной рекристаллизации; *b* — рост зерен за счет сокращения маленького зерна, увлечение частиц; *c* — маленько зерно стянулось с образованием скопления частиц и объема, свободного от частиц [172].

В том случае, когда увлечение частиц возможно, граница собирает практически все частицы в объеме, который она замечает, оставляя позади себя область, почти свободную от включений. Частицы, собранные границами, могут расти быстрее, чем частицы внутри зерен [177]. Это обстоятельство может привести к ряду последствий: 1) зерногранничной хрупкости [170 — 172] или к особым, чаще нежелаемым коррозионным свойствам границ (свободная от частиц зона позади мигрирующей границы может иметь механические свойства, отличные от свойств остального материала); 2) если небольшое зерно сокращается, все частицы, собранные на его границах, объединяются (фиг. 6.12) и образуют одну большую частицу, которая может служить местом зарождения трещины.

Рост газовых пузырьков на границах зерен подробно изучен как экспериментально [178 — 182], так и теоретически [165, 166, 177, 181 — 185]. Однако это явление здесь не рассматривается. Модели, объясняющие явление увлечения частиц границами, будут рассмотрены в разделе, посвященном теории миграции границ зерен.

При миграции границ зерен сплава Ni — Cr — Al (7,5% Al) Хэйнсер и др. [186, 288] обнаружили изменение распределения

частиц  $\gamma'$ -фазы ( $Ni_3Al$ ). Исследованный сплав был сильно деформирован при комнатной температуре и затем рекристаллизован. Границы зерен при рекристаллизации заметали кристаллы, содержащие когерентные  $\gamma'$ -частицы разных размеров. Электронная микроскопия на просвет показала (фиг. 6.13), что мигрирующие границы растворяли  $\gamma'$ -частицы, а в рекристаллизованном материале выделялись новые частицы. В процессе растворения — выделение участвовали относительно небольшие частицы ( $< 800 \text{ \AA}$ ). Частицы большего размера заметались границами без существенного изменения их формы и распределения. На фиг. 6.13 показан фронт рекристаллизации в сильно деформированном образце (плотность дислокаций  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ). В правой части микрофотографии видна высокая плотность дислокаций и частицы  $Ni_3Al$ . За фронтом рекристаллизации (левая часть микрофотографии) частиц нет: они растворены заметающей границей. Последние теоретические и экспериментальные исследования показали, что процесс растворения может частично происходить в процессе деформации [187].



Фиг. 6.13. Электронная микрофотография, на которой показана зона, свободная от частиц, позади мигрирующей границы зерна ( $\gamma'$ -частицы в сплаве  $Ni - Cl - Al$ , 7,5% Al) [288].

Когда миграция происходит под действием большой движущей силы (т. е. когда имеется высокая плотность дислокаций с одной стороны границы), граница обходит включения, и увлечение не наблюдается [172, 188]. Эксперименты, подтверждающие это положение, были выполнены для случая газовых пузырьков. Обнаружено, в частности, что рекристаллизация в сплавах, содержащих газовые пузырьки, происходит без существенного перераспределения пузырьков [189]. Это согласуется с результатами работ [190, 191], в которых исследовалось перераспределение пор под действием быстро движущихся границ. При анализе механизма обхода частицы границей различают два случая [192] (см. фиг. 6.28 и 6.29):

1. Граница может проникать в частицу и проходить через нее, если энергия границы внутри частицы ниже, чем в матрице. Подобным образом ведут себя и некоторые когерентные выделения (например,  $Ag$  в  $Au$ ,  $Ag$  в  $Cu$ ,  $Zn$  в  $Al$ ,  $Cu$  в  $Fe$ ).

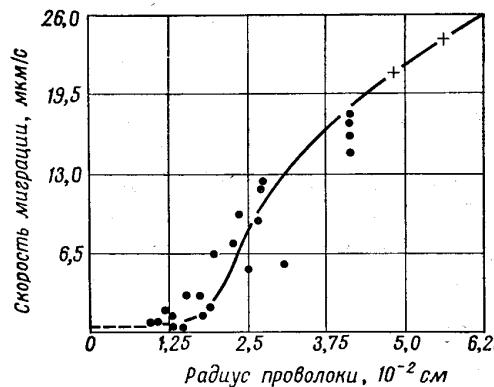
2. Граница может изогнуться вокруг частицы, окружить ее и обойти. При этом меняется структура и энергия поверхности раздела между частицами и матрицей. Подобным образом ведет себя большинство некогерентных выделений и включений. Газовые пузырьки и жидкые включения относятся либо к первой, либо ко второй группе.

Теоретические вопросы взаимодействия границ зерен с частицами будут обсуждаться в разделе, посвященном теории миграции границ.

#### 6.2.4. Влияние вакансий на миграцию границ зерен

Первые данные о влиянии вакансий на подвижность границ зерен были получены Маллинсом [193]. Он наблюдал постепенное замедление движения границ в  $Bi$ , перемещающихся под действием небольшой, но постоянной магнитной движущей силы (см. раздел о миграции границ зерен в магнитном поле, стр. 201). Поскольку в данном случае движущая сила не могла снизиться посредством возврата, Маллинс пришел к выводу о том, что подвижность снижалась за счет диффузий вакансий вдоль границ к свободной поверхности кристаллов. В пластически деформированных кристаллах движущая граница поглощает избыточные вакансии в решетке. Зависит ли торможение границ от соотношения между количеством входящих и выходящих вакансий? Для того чтобы проверить это, Ин дер Шмиттен и др. [194] измерили скорость роста зерен при первичной рекристаллизации в проволоках различных диаметров (но с одинаковой суммарной пластической деформацией). Наблюдалась скорость роста зерен резко снижалась, когда диаметр проволоки становился меньше  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}$  (фиг. 6.14).

Эти результаты объясняются следующим образом [194]. Заметающая граница поглощает избыточные вакансии. Перед аннигиляцией эти вакансии диффундируют вдоль границы на некоторое критическое расстояние  $R_{\text{крит}}$ . Пока размеры образца меньше  $R_{\text{крит}}$ , вакансии аннигилируют на свободной поверхности и подвижность зависит от размеров образца. На основе наблюдаемой подвижности критический радиус  $R_{\text{крит}}$  был принят равным



Фиг. 6.14. Зависимость скорости миграции границ зерен от размера образца (радиуса проволоки) [194].

+ экстраполированные данные; ● измеренные данные.

$2,5 \cdot 10^{-2}$  см. Измерения [194] подтверждают предложенный механизм, однако величину пути диффузии ( $R_{\text{крит}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$  см) осмыслить трудно. Объяснение, предложенное Ин дер Шмиттеном и др. [194], предполагает, что большинство вакансий не образует кластеров и не поглощается на других внутренних стоках, помимо границ зерен. В настоящее время нет ни экспериментальных, ни теоретических подтверждений этому предположению. Ряд данных, подтверждающих представление о том, что подвод вакансий увеличивает подвижность границ зерен, был получен в опытах по росту зерен в тонких фольгах. Согласно Димитрову [195], рост зерен в сильно деформированных тонких ( $\sim 1500$  Å) фольгах Al, очищенного зонной плавкой, отсутствует. Исходя из предположения, что для миграции границ необходимы вакансии, Димитров объяснил свои результаты тем, что в деформированных тонких фольгах матрица имеет возможность полностью освободиться от избытка вакансий с помощью диффузии последних к поверхности. Аналогичные результаты были получены Тальбо [196] для Fe, Вотава [197] для Cu и Бейли [198] для Ag. Однако последние исследования

зарождения и роста зерен при рекристаллизации деформированных фольг Cu и Cu — 5% Ge [194] дают основание считать, что результаты, полученные на тонких фольгах, можно объяснить не только потерей вакансий на свободных поверхностях, но и другими причинами.

Дальнейшие данные о роли вакансий в миграции границ были получены Семмелом и Мачлином [199]. Эти авторы обнаружили, что в монокристаллах Ag, деформированных предварительно множественным скольжением, скорость рекристаллизации выше, чем в монокристаллах Ag, деформированных по одной системе скольжения. Это различие наблюдалось даже тогда, когда плотность дислокаций в кристаллах, деформированных множественным скольжением, была значительно ниже, чем в кристаллах после единичного скольжения. Семмел и Мачлин пришли к выводу, что точечные дефекты, образующиеся главным образом при множественном скольжении, играют важную роль в миграции границ. Лейли и др. [200] показали, что в кристаллах Al, деформированных на 10% при 0°C и затем отожженных при той же температуре, наблюдается полигонизация. Однако после такой же деформации и последующего отжига при —35°C наблюдалась не только полигонизация, но и рекристаллизация материала. Такое поведение было объяснено тем, что диффузия вакансий к стокам (границам) при 0°C возможна, а при —35°C невозможна. Аналогичные результаты были получены Менжелбергом и др. [201] для Cu. Наблюдалась значительная разница в скоростях рекристаллизации и в кажущихся энергиях активации роста зерен в Cu в тех случаях, когда одна и та же деформация осуществлялась при комнатной температуре и при —196°C [201]. Указанное различие объясняется разной концентрацией вакансий в решетке. Феллер-Книпмайер и Шварцкопф [202, 203], исследуя кинетику начальных стадий роста зерен, пришли к выводу, что миграция границ зерен облегчается вакансиями, присутствующими в деформированной структуре. Те же выводы следуют из наблюдений Вандермеера [204]: скорость роста зерен в деформированном материале снижалась до того, как растущие зерна касались друг друга. Основываясь на исследованиях рекристаллизации Cu, Дан и Гейслер [205] пришли к выводу о том, что скорость миграции зерен в Cu контролируется диффузией вакансий. Связь миграции границ зерен с движением вакансий следует также из того эмпирического факта, что в некоторых металлах кажущаяся энергия активации миграции границ близка к энергии активации миграции вакансий [202]. Следует заметить, однако, что совпадение энергий активации установлено пока не достаточно хорошо. Различные эксперименты дают зачастую различные результаты. За эти различия могут быть ответственны, например, остаточные примеси. Поскольку некоторые экспериментальные данные, о которых говорилось выше, были по-

лучены не на чистых материалах, желательно проведение дальнейших измерений на материалах, очищенных зонной плавкой.

Независимые, хотя и косвенные доказательства влияния вакансий на миграцию границ зерен были получены при исследовании скорости спекания пористых материалов. Александр и Баллуфи [190] показали, что спекание упорядоченных рядов медной проволоки локально приостанавливается после того, как от соответствующей границы раздела отделяется пора. Аналогичный результат был получен для пористой (с вакансиями по Zn) латуни [206]. Исследование частично спеченного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [191] однозначно показало, что в областях, заметенных медленно движущейся границей, поры отсутствуют. Все эти результаты указывают на то, что граница является стоком для вакансий. Между поверхностью поры и стоком (границей зерна) устанавливается поток вакансий. Движущей силой этого процесса является высокая равновесная концентрация вакансий вблизи резко изогнутой поверхности поры. Эта концентрация превышает равновесную концентрацию вакансий в объеме. Движение вакансий от пор к границам зерен подробно исследовано Ван Бюреном и Хонстра [207]. Базу и Элбаум [208] исследовали абсорбцию вакансий мигрирующей границей зерна методом термических ямок травления Доэрти и Дэвиса [209]. На электрополированных поверхностях кристаллов Al, охлажденных от высоких температур, наблюдались небольшие ямки травления. Образование этих ямок было приписано конденсации термических вакансий в особых позициях на поверхности, возможно, в точках выхода дислокаций. Ямки образуются по механизму зарождения и роста [209]. Условием зарождения ямок является наличие определенного избытка концентрации вакансий. Когда поликристаллы Al охлаждались достаточно быстро, ямки всегда образовывались во внутренних областях поверхности зерен и никогда не возникали в окрестности границ зерна. Это наблюдение указывает на то, что в окрестности границ зерен никогда не достигается требуемое пересыщение вакансиями, поскольку границы зерен действуют как стоки для вакансий. На основе измерений ширины области, свободной от ямок, оценивалась эффективность отдельной границы как стока для вакансий. Оказалось, что все границы, остающиеся неподвижными во время охлаждения, обнаруживают приблизительно одну и ту же эффективность как стоки вакансий. Однако эффективности границ, которые мигрируют во время охлаждения образцов, сильно различаются. Границы с некоторыми ориентационными соотношениями более эффективны как стоки вакансий, чем другие границы. Высокоэффективными границами оказались границы между зернами, разориентированными на 10, 18 и 30° (оси разориентации в работе [209] не указаны). Результаты [208] свидетельствуют о том, что миграция границ связана с адсорбцией вакансий. Важны, по-видимому, и другие

факторы (например, ориентационное соотношение между зернами).

Детали атомного механизма абсорбции вакансий на границах зерен в настоящее время неизвестны. Однако последние электронно-микроскопические наблюдения миграции границ зерен [210] дают основание считать, что абсорбция вакансий границами происходит у ступенек на поверхности стыкующихся зерен. Это приводит к перемещению ступенек по поверхности. Следовательно, на границах с высокой плотностью (или с высокой подвижностью) ступенек абсорбция вакансий может происходить достаточно легко. С другой стороны, при низкой плотности (или подвижности) ступенек эффективность границы как стока вакансий может быть низкой. Это предположение подтверждается низкой скоростью абсорбции вакансий на когерентных границах двойников в г.ц.к.-металлах [183]. Ступеньки в г.ц.к.-металлах образуются плоскостями {111} [210]. Когерентные границы двойников (в г.ц.к.-металлах) параллельны плоскостям {111} и поэтому не содержат ступенек.

### 6.3. Теории миграции границы зерна

#### 6.3.1. Миграция границы зерна в чистых металлах

##### Теория группового процесса

Первая теория группового процесса миграции границ зерен в чистых металлах была предложена Моттом [211]. Его теория основана на экспериментальных результатах Ке, дающих основание считать, что вязкость границ зерен равна вязкости жидкости, когда обе величины экстраполированы к температуре плавления, а также на допущении, что толщина границы равна одной или нескольким постоянным решеткам. Формализм, используемый в теории Мотта, аналогичен формализму теории роста кристаллов внутри переохлажденной жидкости [212, 213]. В модели Мотта граница состоит из островков хорошего атомного соответствия, разделенных областями плохого соответствия. Предполагается, что основным механизмом миграции границ является одновременный перенос  $n$  атомов из решетки одного зерна в разупорядоченное состояние на границе и перенос  $n$  атомов из неупорядоченного состояния на границе в кристаллическую решетку другого зерна. Кроме того, предполагается, что свободная энергия  $\Delta F_m$  плавления  $n$  атомов, окружающих островок хорошего соответствия, равна нулю при  $T = T_m$  ( $T_m$  — температура плавления) и  $Q_F$  при 0 К, где  $Q_F$  — молярная теплота плавления. Принимая, что для  $\Delta F_m$  между  $T_m$  и 0 К справедлива линейная интерполяция:  $\Delta F_m = Q_F \times$

$\times (1 - T/T_m)$ , а  $\Delta F$  — свободная энергия миграции на 1 атом, для скорости миграции  $v$  получаем

$$v = \frac{2\sigma b n \Delta F}{kT} \exp\left(\frac{nQ_F}{RT_m}\right) \exp\left(-\frac{nQ_F}{RT}\right), \quad (7)$$

где  $Q_F/T$  — энтропия плавления на 1 г · атом;  $n(Q_F/T_m)$  — энтропия миграции границ зерен;  $b^2$  — площадь поперечного сечения атома;  $\sigma$  — частота атомных колебаний и  $T$  — температура. Предположение о том, что группа, включающая  $n$  атомов, переносится из одного зерна в другое, было сделано для того, чтобы объяснить результаты измерений [15, 141, 214], из которых следуют слишком высокие значения энтропии и кажущейся энергии активации миграции границ зерен. Однако, как будет показано ниже, в последующих исследованиях на чистых материалах получены значительно более низкие значения энтропии активации. Поэтому результаты [15, 141, 214] требуют другого объяснения.

Смолуховский [215, 216] модифицировал теорию Мотта для того, чтобы принять во внимание ориентационную зависимость миграции границ зерен. Основным атомным процессом в теории Смолуховского, так же как и в модели Мотта, является одновременный перенос  $n$  атомов из одного зерна в другое. Однако свободная энергия разупорядочения группы  $n$  атомов теперь определяется как  $\Delta F_0 = nQ_F(1 - T/T_m) - b^2\sigma n(T/T_m)$ , где  $b^2$  — площадь поперечного сечения атома и  $\sigma$  — поверхностная энергия границы. Поскольку  $\sigma$  зависит от разориентации зерен и ориентации границы, рассчитываемая скорость миграции границ будет зависеть от ориентации. Следуя расчетам Мотта, получаем

$$v = \frac{2\sigma \Delta F d^2 f b^2}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta F_0}{RT}\right), \quad (8)$$

где  $f$  — доля атомного диаметра  $a$ , на которую атом смещается под действием движущей силы  $\Delta F$ .

Андраде и Абов [217] предложили модель миграции границ зерен, которая близка к островковой модели Мотта. Считается, что граница состоит из полос хорошего атомного соответствия, разделенных полосами более плохого соответствия, в которых расположение атомов сильно разупорядочено. Предполагается, что доля обеих составляющих границы зависит от ориентационного соотношения между зернами. Предполагается далее, что обмен атомами между соседними зернами, необходимый для миграции границ зерен, идет преимущественно через полосы хорошего соответствия. Поскольку структура границы (распределение областей хорошего и плохого соответствия) зависит от разориентации зерен и ориентации границы, ожидается, что подвижность границ зерен также зависит от этих параметров.

Экспериментальные данные, имеющие отношение к теориям группового процесса, будут обсуждаться в следующем разделе совместно с данными, обсуждаемыми в рамках моделей единичного процесса.

### Теория единичного процесса

Если предположить, что миграция границ зерен осуществляется переносом отдельных атомов, то для скорости миграции получим следующее уравнение [215]:

$$v = \frac{2\sigma b \Delta F}{RT} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (9)$$

где  $Q$  — энергия активации диффузии по границам зерен. Другие обозначения имеют смысл, указанный выше. Используя формализм теории абсолютных скоростей реакций, Тарнбалл [219] получил следующее выражение для скорости миграции границ зерен:

$$v = e^\lambda \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{\Delta F}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_A}{R}\right) \exp\left(-\frac{Q_G}{RT}\right), \quad (10)$$

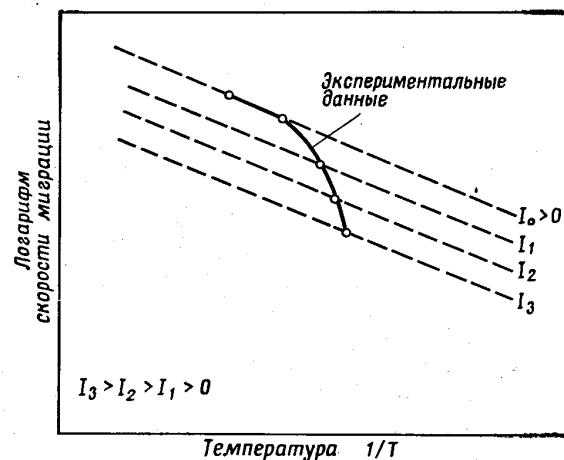
где  $e$  — основание натуральных логарифмов,  $\lambda$  — ширина границы зерна,  $h$  — постоянная Планка,  $\Delta S_A$  — молярная энтропия активации,  $\Delta F$  — изменение свободной энергии (на 1 атом) при миграции. Величина  $Q_G$  находится из уравнения

$$\Delta F_A = Q_G - T\Delta S_A - RT,$$

где  $\Delta F_A$  — молярная свободная энергия активации миграции границ зерен.

Обсудим теперь экспериментальные данные, имеющие отношение к обеим теориям. Мотт показал, что теория группового процесса успешно объясняет данные Андерсона и Мела [15], а также данные Уарда [141], полученные на меди. Как отмечал Смолуховский [220], теория группового процесса также довольно хорошо описывает данные Бека и др. [221] на чистом Al и данные Бурке [20] на а-латуни технической чистоты. Однако большое количество недавних исследований на материалах высокой чистоты (Al, Pb, Zn, Ni) [69, 80—82, 129, 131, 222, 223, 225] показало, что с ростом чистоты энтропия и энергия миграции границ зерен лучше согласуются с результатами теорий единичного процесса. Поэтому мы вынуждены принять, что миграция границ зерен осуществляется переносом единичных атомов из одного зерна в другое. Такой же вывод можно сделать на основе данных, обобщенных Маклином [226]. Для того чтобы объяснить наблюдаемую иногда высокую энтропию миграции границ зерен, предлагались следующие гипотезы.

**Гипотеза возврата.** Энергия активации миграции границ зерен обычно измеряется по наклону линий, построенных в координатах  $\log v - 1/T$  ( $v$  — скорость миграции). Эта процедура молчаливо предполагает постоянство движущей силы. Как уже отмечалось в одном из предыдущих разделов, существуют экспериментальные данные о том, что в сильно деформированных металлах энергия, запасенная деформированной решеткой, существенно

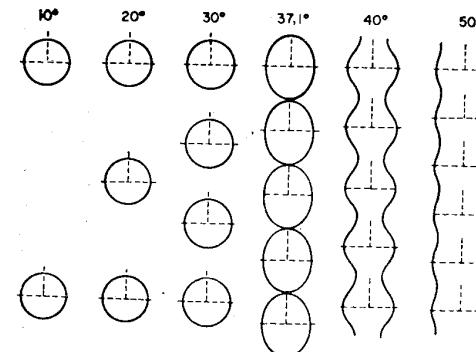


Фиг. 6.15. Зависимость скорости миграции границы зерна  $G$  от  $1/T$  ( $T$  — температура) для различных степеней дисперсности  $I$  мелких включений второй фазы [219].

уменьшается уже при возврате, более того, скорость снижения запасенной энергии быстро растет с температурой. Однако гипотеза возврата сама по себе не дает объяснения тому факту, что энергия и энтропия миграции границ зерен намного выше, чем ожидаются из теории абсолютных скоростей реакций и данных по диффузии.

**Гипотеза включений** [219] предполагает, что кажущаяся энергия активации, определяемая в опытах по миграции границ зерен, может иногда быть аномально высокой в результате влияния включений, тормозящих движение границ. Это иллюстрируется на фиг. 6.15, где логарифм скорости миграции границы  $G$  построен относительно обратной температуры для включений различной дисперсности. Каждая степень дисперсности  $I_1$ ,  $I_2$  и т. д. характеризуется различной температурой. Поскольку дисперсность включений меняется со временем и с температурой (рост включений), фактически наблюдаемое соотношение логарифма скорости

и обратной температуры будет такое, как показано сплошной линией. Значения кажущейся энергии активации, получаемые экспериментально, будут, таким образом, намного выше значения, соответствующего постоянной дисперсности включений. Такая модель подтверждается последними данными Хаеса и Шайна [55] по влиянию ультразвуковых колебаний на кажущуюся энергию активации миграции границ зерен. В Cu высокой чистоты  $Q$  снижается от 31 ккал/г·атом (без ультразвука) до 17 ккал/г·атом (с ультразвуком). Акустические колебания, взаимодействуя с граница-



Фиг. 6.16. Распределение и форма ядер дислокаций в границах, имеющих разные углы наклона, согласно модели Ли [227].

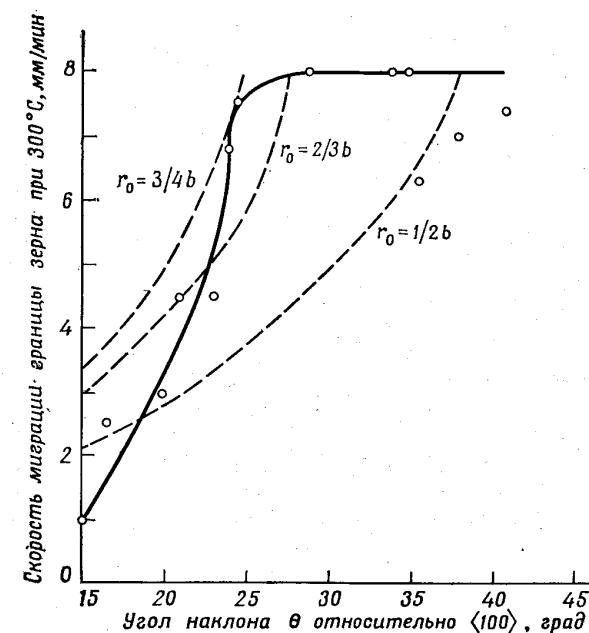
ми зерен, позволяют, по-видимому, последним «отрываться» от точек закрепления (включений), что и снижает кажущуюся энергию активации. До сих пор рассматривался термодинамический подход к миграции границы. В следующих разделах будут описаны предполагаемые атомные модели миграции.

**Дислокационная модель** миграции границ зерен была предложена Ли [227, 228]. По аналогии с хорошо известной дислокационной моделью малоугловых границ [229, 230] он представил симметричную большеугловую границу наклона как бесконечный вертикальный ряд дислокаций (фиг. 6.16). В свете этой модели миграцию границы наклона можно рассматривать как диффузионный процесс, в котором диффузия вдоль «поверхности» ядер дислокаций контролирует скорость миграции границы. При этом предполагается, что диффузия в промежутках между ядрами дислокаций не имеет существенного значения. Действительно, взаимный обмен вакансий и атомов через границу в пространстве между ядрами не может привести к смещению границы, если отсутствует взаимодействие вакансий по обе стороны ядра, которое эквива-

лентно поверхностной диффузии в ядре, но осуществляется труднее последней. Используя некоторые упрощения, можно показать, что скорость миграции границы, согласно этой модели, должна иметь вид

$$v = v_0 \frac{2}{\pi} \arcsin \left( \frac{2\pi r_0}{b} \sin \frac{\theta}{2} \right), \quad (11)$$

где  $v$  — скорость миграции границы с углом наклона  $\theta$ ;  $v_0$  — скорость миграции симметричной границы с таким углом наклона, при котором дислокационные ядра, образующие границу, соприкасаются (на фиг. 6.16 это угол  $37,1^\circ$ );  $r_0$  — радиус ядра дислокаций;  $b$  — вектор Бюргерса дислокаций. Физически этот результат можно интерпретировать следующим образом. Когда угол разориентации зерен растет, растет также «пористость» границы. «Пористость» границы определяется здесь как увеличение объема на единицу площади границы, вводимой в кристалл. «Пористость» границы равна нулю, когда соответствие атомов на границе совершенно (как и в совершенной решетке) и растет вместе с увеличением атомного несоответствия. По-видимому, при увеличении пористости индивидуальные атомы приобретают большую свободу движения внутри границы. В предельном случае, когда атомы свободны полностью, т. е. имеют возможность перемещаться без участия вакансий всякий раз, когда они приобретают достаточную кинетическую энергию, энергия активации миграции границ зерен должна быть сравнима с таковой для поверхностной диффузии. По расчетам Ли [227] при угле наклона  $37^\circ$  расстояние между ядрами дислокаций, которые образуют большеугловую границу наклона, равно диаметру ядра (фиг. 6.16), т. е. при угле  $37^\circ$  ядра соприкасаются друг друга. При этом угле наклона атомы почти полностью свободны и подвижность границы достигает максимума. Максимальная подвижность будет сохраняться и для углов наклона, превышающих  $37^\circ$ . Данные о том, что границы кручения имеют более низкую подвижность, чем границы наклона с тем же углом разориентировки [125], можно качественно объяснить более низкой пористостью границ кручения. Модель Ли была проверена Раттером и Остом [83]. Эти авторы использовали экспериментальные данные по подвижности границ при  $300^\circ\text{C}$ , поскольку при указанной температуре влияние остаточных примесей должно быть минимально, и, следовательно, теория может быть пригодна в большей степени. Наилучшее согласие между теоретическими предсказаниями и экспериментальными данными дает значение радиуса дислокационных ядер, равное  $\frac{2}{3} b$ . Из фиг. 6.17 видно, что экспериментально наблюдаемая и теоретически предсказанные кривые имеют кривизну одного знака. Однако предсказываемое теорией Ли изменение подвижности границ в интервале между



Фиг. 6.17. Сравнение экспериментальной зависимости (—о—) скорости миграции границ зерен при  $300^\circ\text{C}$  от угла наклона  $\theta$  (границы наклона  $\langle 100 \rangle$ ) с кривыми (— — —), предсказываемыми моделью дислокационных ядер Ли для разных значений радиусов ядер  $r_0$  [83].

15 и  $30^\circ$  не является столь резким, как это наблюдается экспериментально.

**Вакансационные модели.** Ин дер Шмиттен и др. [194], а также Феллер-Книпмайер [203] предложили модель, объясняющую влияние вакансий на миграцию границ зерен. Ин дер Шмиттен и др. [194] предполагают, что при миграции границы атомы зерна, размер которого уменьшается, диффундируют вдоль границы с помощью вакансационного механизма до тех пор, пока они не займут некоторые положения в решете растущего зерна. Концентрация вакансий, адсорбированных границами, превышает термодинамически равновесную, что обеспечивает постоянный поток избыточных вакансий. Избыточные вакансии диффундируют вдоль границ на расстояние  $R_{\text{крит}}$ , после чего аннигилируют. Механизм аннигиляции подробно не рассматривается. Диффузия избыточных вакансий вдоль границы зерна способствует переносу атомов через границу и поэтому увеличивает скорость ее миграции. В модели

работы [194] предполагается, что энтропия активации диффузии по границам равна нулю, а энергия активации этой диффузии равна энергии, необходимой для присоединения атома к решетке расступающего зерна. Исходя из указанных выше предположений, авторы [194] получили следующее выражение для скорости миграции границы зерна:

$$v = v_0 b^2 c_{\text{равн}} \begin{cases} \frac{1}{R}, & R < R_{\text{крит}}, \\ 1 - \frac{R}{R_{\text{крит}}} \\ \frac{c}{c_{\text{равн}}}, & R > R_{\text{крит}}, \end{cases} \quad (12)$$

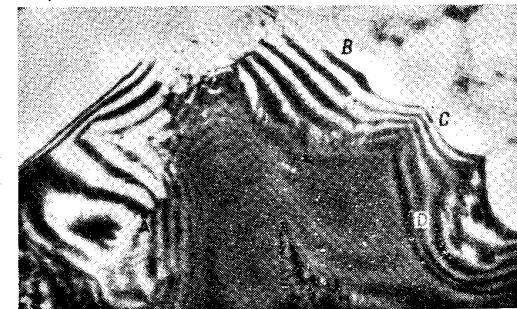
где

$$v_0 = \frac{1}{2} b^2 z \nu \frac{\Delta F}{RT} \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right);$$

$b$  — ближайшее расстояние между двумя атомами в совершенной решетке;  $z$  — число атомов на единицу площади, которое может перейти из зерна в границу;  $\nu$  — дебаевская частота;  $\Delta F$  — изменение свободной энергии, ответственное за процесс миграции;  $T$  — температура;  $c_{\text{равн}}$  и  $c$  — равновесная и фактическая концентрации вакансий;  $Q$  — энергия активации миграции;  $R$  — диаметр образца. Результаты расчетов по этой модели и их экспериментальное подтверждение обсуждались в предыдущем разделе. По мнению Феллер-Книпмейера и Шварцкопфа [203], для движения границы наиболее важна концентрация вакансий в зерне, размер которого уменьшается, поскольку предполагается, что процесс контролируется переносом атомов из уменьшающегося зерна в границу. Предполагается далее, что такой перенос атомов в совершенной решетке уменьшающегося зерна осуществляется редко. Когда же вакансия достигает поверхности уменьшающегося зерна, все атомы, находящиеся вблизи этой вакансии, могут легко перейти в границу. Следовательно, чем выше концентрация вакансий в уменьшающемся зерне, тем выше подвижность границы. Экспериментальные данные, имеющие отношение к влиянию вакансий на миграцию границ зерен, были рассмотрены в предыдущем разделе.

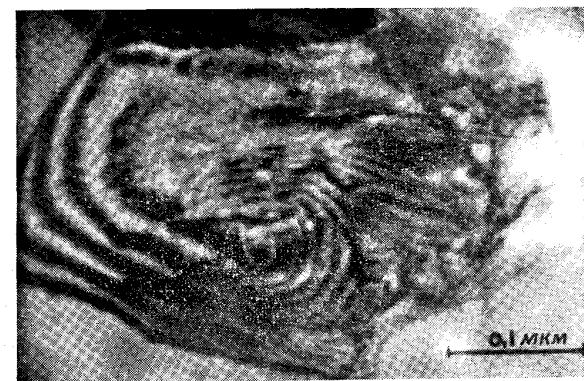
**Механизм ступенек.** Недавно был предложен еще один атомный механизм миграции границ зерен [210]. Основой модели явились данные электронной микроскопии на просвет. Электронные микроснимки высокого разрешения выявили в большеугловых границах зерен структуру в виде тонких линий (фиг. 6.18). Линии накладываются на контуры толщины границы. Тщательное исследование обнаружило следующие характерные свойства этих

линий, которые могут быть важны для их толкования: 1) при пересечении линии с контуром толщины на линиях контура толщины наблюдаются характерные разрывы (фиг. 6.18, в точке A);



Фиг. 6.18. Система линий, наблюдаемых на большеугловых границах зерен в алюминии (0,46 вес. % Cu) [210].

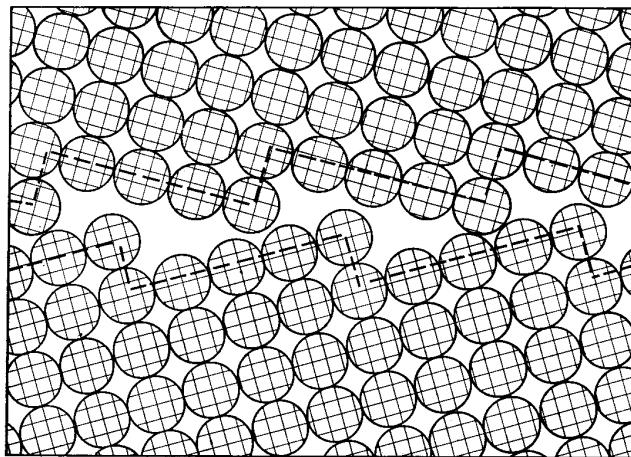
2) ориентация линий тесно связана с ориентацией зерна [линии можно представить как следы пересечения плоскостей {111} решетки с границей зерна (см. фиг. 6.20)]; 3) линии никогда не заканчиваются на границе зерна (они заканчиваются или на стыках трех границ или на дислокациях); 4) на одну и ту же границу могут накладываться две системы линий (фиг. 6.18, в точке B); 5) ли-



Фиг. 6.19. Линии спиральной формы на большеугловой границе в алюминии (0,46 вес. % Cu) [210].

нии могут образовывать спирали (фиг. 6.19) (в центре спирали иногда находится винтовая дислокация).

Эти и ряд других свойств линий, установленные в работе [210], дают основание считать такие линии ступеньками на поверхностях двух зерен, образующих границу. Соотношение между направлением линий и ориентацией зерен указывает на то, что ступеньки образованы плотноупакованными плоскостями ( $\{111\}$  в г.д.к.-

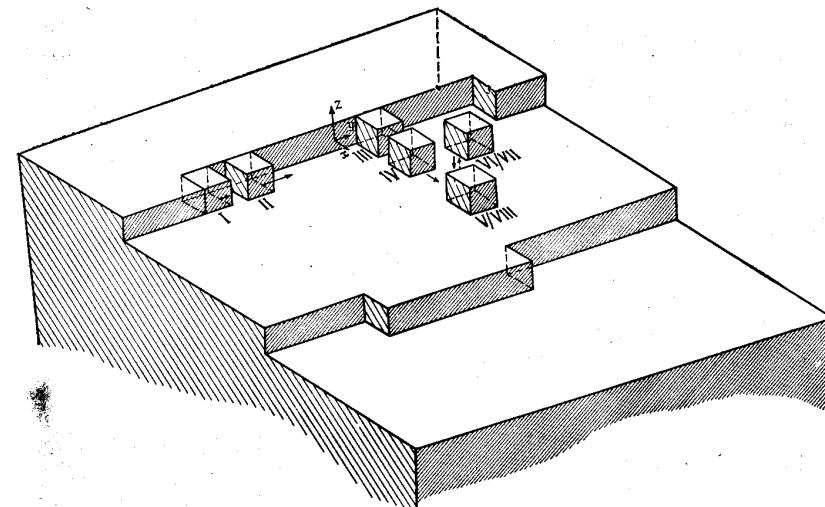


Фиг. 6.20. Ступеньки на поверхностях кристаллов границы, образованные плотноупакованными плоскостями, которые заканчиваются на границе [210].

металлах), заканчивающимися на границе зерна (фиг. 6.20). Согласно этим наблюдениям, границу зерна в г.д.к.-металле можно представить себе как систему, состоящую из поверхностей со ступеньками. Этот результат подтверждается недавними расчетами структуры границ с помощью ЭВМ [231, 232] и результатами исследования «массивных» превращений [233]. При наблюдении миграции границы непосредственно в электронном микроскопе (миграция осуществлялась нагревом образцов) эти линии в границе очень быстро перемещались, а спирали вращались. С точки зрения модели ступенек эти наблюдения указывают на то, что миграция границы происходит посредством эмиссии атомов со ступенек на поверхности уменьшающегося зерна и абсорбции того же количества атомов ступеньками растущего зерна (оба процесса происходят, по-видимому, на изломах ступенек). Такой процесс приводит к перемещению ступенек вдоль поверхности обоих зерен точно так же, как это происходит при росте кристалла из газовой

фазы [243]. Результаты, описанные выше, подтверждаются наблюдениями Крюссара [235] и Ветерлай [236].

Глейтер [237] рассчитал скорость миграции границ зерен, используя механизм процесса, вытекающий из результатов электронно-микроскопических наблюдений. Он предполагал, что миграция границы включает следующую последовательность про-



Фиг. 6.21. Схема процессов, происходящих при переносе атома через границу во время миграции границы зерна [237].

цессов (фиг. 6.21): отрыв атома от излома на ступеньке поверхности уменьшающегося зерна и переход его в некоторое положение на прямолинейной части ступеньки (позиции  $I \rightarrow II$  на фиг. 6.21); диффузия вдоль ступеньки (позиции  $II \rightarrow III$ ); отрыв от ступеньки и переход в некоторое положение на поверхности уменьшающегося зерна (позиции  $III \rightarrow IV$ ); диффузия по поверхности и переход в границу зерна; диффузия в границе зерна и адсорбция на поверхности растущего зерна. Предполагается, кроме того, что рассмотренный процесс может происходить и в обратном направлении. Используя теорию роста кристаллов из газовой фазы, Глейтер получил следующее выражение для скорости миграции границы  $v$ :

$$v = \frac{uv_0}{db} \left[ \frac{\Delta F}{RT} \right] \left[ \frac{1}{1 + \frac{b}{d} \left( \frac{1}{f} + \frac{1}{f_0} \right)} \right] \exp \left[ -\frac{\Delta G}{RT} \right], \quad (13)$$

где  $d$  — ширина границы;  $v_0$  — атомный объем;  $f$  и  $f_0$  — функции плотностей ступенек на обеих поверхностях зерна (см. уравнение (18) из работы [237]);  $\Delta G$  — свободная энергия активации (Гиббса) миграции границы. В работе [237]  $\Delta G$  записывается в следующей форме:

$$\Delta G = \Delta G_k + \Delta G_s + \Delta G_d - \Delta G_G - \Delta G_0,$$

где  $\Delta G_k$  — изменение свободной энергии при переходе атома из излома на ступеньку;  $\Delta G_s$  — изменение свободной энергии при переходе атома со ступеньки на поверхность зерна;  $\Delta G_d$  — изменение свободной энергии при переходе атома из положения на поверхности зерна в границу;  $\Delta G_G$  и  $\Delta G_0$  — свободные энергии активации диффузии вдоль ступеньки и по поверхности границы соответственно. Все другие символы имеют то же значение, что и в других уравнениях этого раздела. Функции  $f$  и  $f_0$  связаны с плотностью ступенек. Обе функции равны нулю, если граница зерна параллельна поверхности {111}. Уравнение (13) для скорости миграции границы зерна напоминает до некоторой степени уравнение, полученное из теории абсолютных скоростей реакций, однако отличается выражением в скобках, которое по существу учитывает ступенчатую геометрию поверхностей границы. Поскольку ступенчатая геометрия зависит от угла разориентации зерен и ориентации самой границы, уравнение (13) связывает подвижность границ зерен с ориентационным соотношением между зернами и положением самой границы. Ориентационное соотношение и положение границы, вероятно, определяют также термодинамический параметр  $\Delta G$  уравнения (13), поскольку этот параметр зависит от структуры границы. Ряд следствий, вытекающих из уравнения (13), можно сопоставить с особенностями миграции границ, наблюдаемыми в г.ц.к.-металлах. Когерентные двойниковые границы в г.ц.к.-решетке параллельны плоскостям {111} обоих зерен. Поэтому поверхности зерен не содержат ступенек из плотноупакованных плоскостей. В этом случае обе функции  $f$  и  $f_0$  равны нулю и, согласно уравнению (13), граница должна быть неподвижной. Граница будет иметь низкую подвижность и в том случае, когда она приблизительно параллельна плоскости {111} одного из зерен. Взаимная ориентация двух зерен должна оказывать слабое влияние на подвижность такой границы, если последняя является большеугловой. Такие границы, по данным ряда авторов [26, 72, 92—94], имеют низкую подвижность. Было показано, что подвижность большеугловых границ в согласии с уравнением (13) почти не зависит от взаимной ориентации.

Если ступеньки в границе зерна образованы в основном спиральными роста (это происходит в том случае, когда граница приблизительно параллельна плотноупакованной плоскости), подвижность границы должна быть пропорциональна квадрату движущей

силы (уравнение (13) работы [237]). Недавние измерения Тина и др. [238] подтверждают этот теоретический вывод. Предполагаемая ориентация спиралей роста в границах была подтверждена электронно-микроскопическими наблюдениями. Электронные микроснимки обнаруживают выпуклости на границах вблизи выхода винтовой дислокации [210]. Эти выпуклости могут являться результатом действия спиралей роста [237]. В границах, которые не параллельны плотноупакованным плоскостям, число ступенек, образованных спиралью роста, намного меньше, чем число ступенек, образованных плоскостями {111}, которые в силу геометрических условий обрываются на границе. Следовательно,  $f$  и  $f_0$  почти не зависят от  $\Delta F$  [уравнение (13)] и подвижность границы пропорциональна движущей силе [237]. Модель дает простое объяснение наблюдаемого увеличения подвижности границ в присутствии вакансий. Когда граница абсорбирует вакансию, пористость границы может увеличиться, на ступеньках может образоваться больше изломов, которые, в свою очередь, увеличивают подвижность границы. Итак, согласно уравнению (13), подвижность границы зависит от параметров двух типов: от геометрических параметров [см. предэкспоненциальный член уравнения (13)], которые, в сущности, связаны плотностью ступенек на поверхностях обоих зерен (эти параметры могут быть точно рассчитаны); от атомных параметров, которые определяют энергию активации  $\Delta G$  миграции границ зерен. В настоящее время невозможно предсказать величину  $\Delta G$  из основных принципов.

С точки зрения атомного механизма, описанного выше, становится понятным, почему вакансию должны оказывать сильное влияние на подвижность границ зерен; наличие вакансий «разрывает» структуру границы, создает дополнительные выступы и поэтому увеличивает подвижность границ. Даже при отсутствии притока избыточных вакансий мигрирующая граница должна иметь более «рыхлую» структуру, чем неподвижная граница, поскольку ступеньки при миграции связаны в меньшей степени и распределены менее равномерно.

### 6.3.2. Миграция границ зерен в твердых растворах

Основой всех теорий<sup>1</sup> кинетики миграции границ зерен в твердых растворах является предположение о взаимодействии границ зерен и растворенных атомов. Природа и источник этого взаимодействия теориями не конкретизируются. Вопрос об источнике взаимодействия тесно связан с вопросом о структуре границ, по-

<sup>1</sup> За исключением теории Абрахамсона и др., которая будет подробно обсуждаться в этом разделе.

скольку атомная модель структуры границы предопределяет механизм взаимодействия с ней растворенных атомов. Возможные источники взаимодействия мы обсуждали поэтому в гл. 1, посвященной моделям структуры границ зерен<sup>1</sup>. В настоящем разделе будут рассмотрены лишь те вопросы миграции границ зерен, которые связаны с наличием такого взаимодействия.

**Теории примесного торможения Люкке и Кана.** Люкке и Детерт [117] первыми попытались сформулировать количественную теорию миграции границ зерен в твердых растворах. Основной предпосылкой их теории являлось представление о сегрегации примесей на границе. Предполагалось, что примесная атмосфера увлекается движущейся границей [27, 238]. Необходимость диффузионного переноса атомов примеси приводит к снижению скорости миграции границы. Теория предсказывает следующие виды миграции: а) когда внешняя движущая сила превосходит максимальную силу взаимодействия между растворенными атомами и границей, граница ускоряется и отрывается от примесной атмосферы; б) в предельном случае низких температур и высокой концентрации примесей миграция границы контролируется скоростью, с которой примесные атомы дифундируют позади нее. Энергия активации миграции границы должна быть при этом приблизительно равна энергии активации объемной диффузии, а скорость движения границы должна быть обратно пропорциональна концентрации примеси в матрице (с).

Оба вывода теории согласуются с экспериментальными данными по росту зерен в Pb, очищенном зонной плавкой и содержащем различные количества Sn [108, 109]. Согласие с теорией было найдено также в случае миграции границ в Al, очищенном зонной плавкой и содержащем малые добавки Cu и Mg [114, 224]. Однако в других важных моментах экспериментальные результаты не согласуются с теорией. Теория предсказывает, что медленно дифундирующую примесь будет оказывать большее тормозящее действие, чем быстро дифундирующую. Холмс и Уайнгард [108], а также Раттер и Ост [82] показали, что, по-видимому, имеет место обратная картина. Одна такая трактовка экспериментальных результатов Холмса, Уайнгарда, Раттера и Оста предполагает, что все примеси характеризуются одним и тем же потенциалом взаимодействия с границей зерна. Ряд авторов [81, 82, 109, 114] обнаружили, что энергия активации  $Q$ , полученная экспериментально, существенно отличается от предсказываемой теоретически. Согласно теории Люкке—Детерта,  $Q$  должна быть приблизительно равна энергии

<sup>1</sup> Как уже отмечалось в гл. 1, наиболее важными силами являются, по-видимому, силы упругого взаимодействия, обусловленные дальнодействующими напряжениями на некогерентных границах (со «смешанными» структурными единицами).

активации объемной диффузии, тогда как эксперименты в зависимости от ориентационного соотношения и типа примеси дают значения, равные энергии активации диффузии по границам зерен, или промежуточные значения. Необходимо подчеркнуть, что все эти возражения не опровергают основной механизм, предложенный теорией. Вполне возможно, что указанные расхождения обусловлены упрощающими предположениями теоретических расчетов.

Улучшенные варианты теории Люкке—Детерта были независимо опубликованы Каном [240], Люкке и Штюве [64]. Теория Люкке и Штюве включает высокие концентрации примеси, в то время как расчеты Кана ограничиваются очень низкими концентрациями примеси, включая их концентрацию на границе<sup>1</sup>. В обеих теориях граница представляется как плоское нарушение непрерывности, характеризуемое некоторой энергией взаимодействия с атомами примеси. Мигрирующая граница описывается как одномерная потенциальная яма, движущаяся в бесконечной среде. Решая уравнение диффузии для этой задачи, получают распределение примеси возле границы. Поскольку предполагается, что энергия взаимодействия между атомами примеси и границей известна, интегрирование по всему вычисленному распределению атомов примеси дает суммарную силу взаимодействия между примесным облаком и границей.

Скорость границы  $v$  приближенно связывается с движущей силой  $p$  и средней концентрацией примеси в матрице  $c_0$  [240]:

$$p = \frac{1}{\mu} v + \frac{\alpha c_0 v}{1 + \beta^2 v}, \quad (14)$$

где  $\mu$  — подвижность границы;  $\alpha$  и  $\beta$  — константы, которые можно вычислить из потенциала взаимодействия между примесью и границей и коэффициента диффузии примеси [240]<sup>2</sup>. Поскольку уравнение (14) кубическое, удобно использовать асимптотические выражения для предельно низких и предельно высоких скоростей.

<sup>1</sup> Улучшенный вариант теории примесного торможения был опубликован недавно Люкке и Штюве (*Acta Met.*, **19**, 1037 (1971)).

$$\begin{aligned} {}^2 \alpha &= 4NkT \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin h^2 [E(x)/RT]}{D(x)} dx; \\ \frac{\alpha}{\beta^2} &= \frac{N}{RT} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{dE}{dx} \right) D(x) dx, \end{aligned}$$

где  $N$  — число атомов в единице объема;  $E(x)$  — энергия взаимодействия между атомом примеси и границей ( $x$  — координата, нормальная к плоскости границы);  $D(x)$  — коэффициент диффузии атомов примеси в направлении нормали к границе.

Для малых движущих сил и низких скоростей ( $p < (\mu b)^{-1}$ ,  $p < \alpha c_0 / \beta$ ,  $v < \beta^{-1}$ ) справедливо приближенное соотношение

$$p = \frac{1}{\mu} + \alpha c_0. \quad (15)$$

Следовательно, для малых движущих сил и скоростей  $v^{-1}$  будет линейной функцией концентрации. Для относительно высокой чистоты ( $\alpha c_0 \ll 1/\mu$ )  $v$  не зависит от концентрации примеси, но при увеличении концентрации примеси  $v$  меняется почти пропорционально  $c_0$ .

Для высоких скоростей ( $v > \beta^{-1}$ )  $p$  и  $v$  связаны уравнением

$$p = \frac{1}{\mu} v + \frac{\alpha c_0}{\beta^2 v}. \quad (16)$$

При этом движущая сила и концентрация примеси удовлетворяют соотношению  $p \gg \beta^2/\mu + \alpha c_0$  (высокая движущая сила) или  $\alpha c_0 \gg p - \beta^2/\mu$  (низкая концентрация примеси). Поэтому при низких концентрациях примеси и малых движущих силах из уравнения (16) получаем

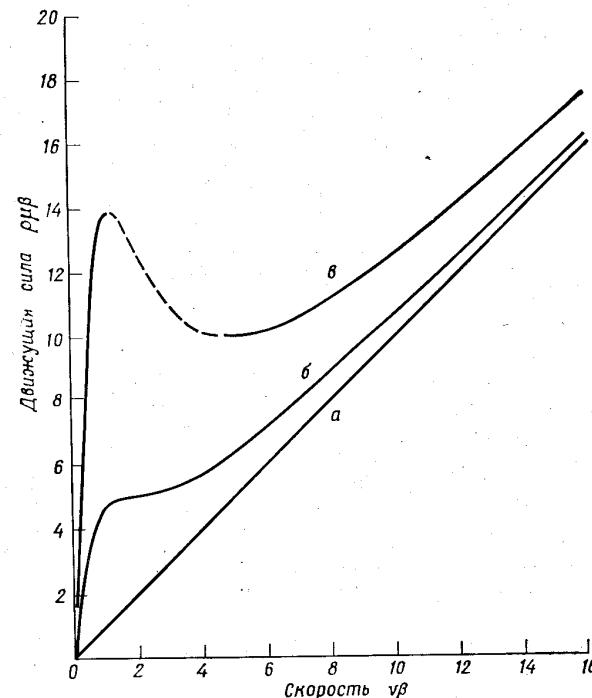
$$\mu v = p (1 - \alpha \mu c_0). \quad (17)$$

Из уравнений (16) и (17) видно, что при малых движущих силах относительное снижение скорости миграции присутствующими примесями не чувствительно к движущей силе, в то время как при высоких движущих силах это снижение обратно пропорционально  $p^2$ . Кроме того, из уравнения (14) и соотношения для постоянных  $\alpha$  и  $\beta$  [24] следует, что при высоких скоростях движения для примесного торможения наиболее важна быстро диффундирующая примесь, в то время как при низких скоростях за торможение ответственна примесь с медленной диффузией. Отметим, что этот результат не является особым свойством движущейся границы. Он справедлив в общем виде для любой движущейся потенциальной ямы, как это видно из уравнения Нернста—Эйнштейна или из уравнения Коттрелла и Джасвона [241].

На фиг. 6.22 построены кривые движущей силы  $p$  относительно скорости  $v$  для различных концентраций примеси<sup>1</sup>. В общем случае скорость не пропорциональна движущей силе. При очень высоких скоростях, когда растворенные атомы не могут следовать за границей, скорость достигает значения, которое должно наблюдаться в отсутствие какой-либо примеси. Для достаточно высоких концентраций примеси (кривая  $c$  на фиг. 6.22) существует область (пунктирная часть кривой), в которой скорость растет с понижением движущей силы. Очевидно, что в этой области дви-

<sup>1</sup> Движущая сила и скорость представлены в безразмерных величинах  $p\mu\beta$  и  $v\beta$  соответственно.

жение границы неустойчиво и граница мигрирует либо с наименьшей, либо с наибольшей из скоростей, которые возможны для данной движущей силы. Такое движение устойчиво относительно слабых возмущений, но достаточно сильные возмущения могут привести к замене движения границы с высокой скоростью на движение с низ-

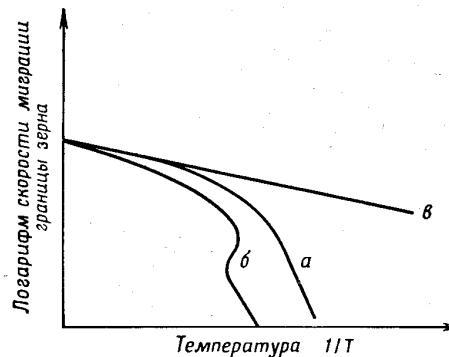


Фиг. 6.22. Зависимость движущей силы от скорости мигрирующей границы в твердых растворах различных составов:  $a$  — чистый материал;  $б$  и  $в$  соответствуют раствору количеству примеси [240].

кой скоростью и наоборот. Поэтому в этой области движение границы может быть скачкообразным, а наблюдаемые измерения не будут воспроизводиться. Результаты расчетов указывают на то, что область неустойчивого движения зависит как от температуры, так и от концентрации примеси; неустойчивость может иметь место как при увеличении содержания примеси, так и при снижении температуры. Поскольку кажущаяся энергия активации миграции границ зерен [64] пропорциональна  $d \ln V/dp$ , в области нестабильности

может наблюдаться большая кажущаяся энергия активации. На фиг. 6.23 схематически показано соотношение между  $\ln V$  и  $T^{-1}$ , полученное теоретически.

Был предпринят ряд попыток экспериментальной проверки строгих теорий Люкке, Штюве и Кана. В большинстве из этих экспериментов ограничивались более или менее качественной проверкой теорий, поскольку сопоставление теории с экспериментом требует некоторых предположений относительно неизвестных параметров. Лишь в одном случае с целью серьезной проверки теории была сделана попытка оценить из экспериментов все «свободные

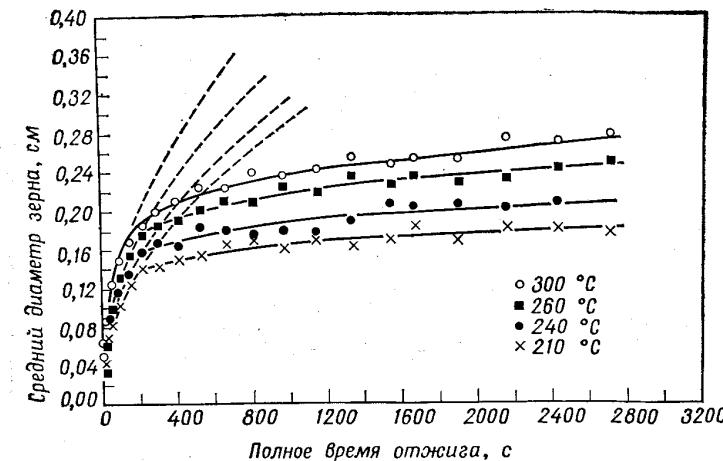


Фиг. 6.23. Скорость границы зерна  $v$  в твердых растворах в зависимости от температуры  $T$  для низких ( $a$ ) и высоких ( $b$ ) концентраций растворенного вещества. Кривая  $b$  соответствует поведению границы в абсолютно чистом материале [64].

параметры». Рассмотрим вначале результаты менее строгих проверок. Ряд авторов [242—246] пытались сопоставить результаты теории примесного торможения с экспериментальными данными по рекристаллизации и росту зерен в различных материалах (Au, Pb, Sn). Поскольку движущая сила миграции границ в экспериментах по росту зерен снижается с увеличением размеров зерна, такие эксперименты дают возможность исследовать скорость миграции границ зерен в широком интервале движущих сил. Наблюданная кинетика роста указывает на существование двух областей стационарного роста зерен (фиг. 6.24). Эти области характеризуются различными энергиями активации. Существование двух областей стационарного роста зерен можно приписать примесному торможению. Области, соответствующими небольшому размеру зерна, можно сопоставить теоретическую область движущая сила — высокая скорость, области большого размера зерна — теоретическую область движущая сила — малая скорость. Наблюданная кинетика роста

согласуется с теоретически предсказываемой силой торможения.

Было получено также хорошее согласие между теорией и ранними экспериментами по кинетике рекристаллизации Cu высокой чистоты [247, 248]. Наблюданную скорость рекристаллизации Cu с различными концентрациями примеси можно объяснить, используя представление о том, что скорость рекристаллизации контролируется примесным торможением. Форма кривой скорости



Фиг. 6.24. Средний диаметр зерна относительно полного времени отжига поликристаллических образцов свинца (99,999% Pb) [244].

миграции границ в Cu относительно  $1/T$  находится по меньшей мере в качественном согласии с кривой, предсказываемой теоретически.

Исследования кинетики роста зерен в  $MgO$  высокой чистоты с примесью  $Al_2O_3$  были выполнены Коублом и др. [249, 250], а также Бруком [246]. Наблюданная кинетика роста зерна в  $MgO$  при различных концентрациях примеси может быть объяснена с точки зрения представлений о примесном торможении границ. Форма кривой движущая сила — скорость, полученная в этих исследованиях, хорошо согласуется с кривой, предсказываемой теоретически.

До сих пор рассматривались экспериментальные результаты, полученные на поликристаллах. Основным недостатком поликристаллов как объектов исследования является то, что они содержат границы различного типа (границы хорошего и плохого соответствия), поэтому в зависимости от условий и метода наблюдений результаты, полученные на поликристаллах, могут быть либо сред-

ними для всех границ, либо относиться к наиболее медленным (быстрым) границам. В любом случае невозможно исследовать определенную границу. Поскольку взаимодействие атомов примеси с границами, имеющими высокую и низкую плотность узлов совпадения, может быть различным, было бы желательно исследовать оба указанных вида границ раздельно. Некоторые попытки в этом направлении были предприняты Люкке и Штюве [64]. Они сопоставили результаты теории с экспериментальными данными Оста и Раттера для бикристаллов Pb, очищенного зонной плавкой и содержащего различные количества Sn. Разумное согласие было получено как для высоких, так и для низких концентраций примеси. Однако при промежуточных концентрациях было обнаружено существенное расхождение теории и эксперимента.

Все обсуждавшиеся до сих пор результаты проверки теории включали некоторые подгоночные параметры, не определяемые непосредственно. Первая попытка количественного анализа некоторых данных о кинетике миграции границ зерен с использованием видоизмененных параметров  $\alpha$  и  $\beta$  [уравнение (14)] была предпринята Гордоном и Вандермеером [131] для Al, содержащего атомы Cu [114, 224], и для Pb, очищенного зонной плавкой и содержащего надежно установленное количество примесей. Для обоих материалов было получено хорошее согласие между рассчитанной и измеренной подвижностью границ зерен. Рассчитанная и экспериментальная энергия активации миграции границ согласуются друг с другом в пределах возможной погрешности.

Другое, косвенное подтверждение теории примесного торможения вытекает из результатов наблюдений миграции границ в световом микроскопе. Тарди и Искандер [251] наблюдали в световом микроскопе миграцию границ зерен в холоднодеформированном свинце высокой чистоты. Использованный ими [251] метод обеспечивает возможность непрерывной регистрации положения мигрирующей границы зерна. Было установлено, что движение некоторых границ зерен происходит скачкообразно. Иногда такой характер движения границы был обусловлен препятствиями, которые ее закрепляли. Однако в большинстве случаев очевидная причина отсутствовала. Скачкообразное движение границ может быть обусловлено, в частности, влиянием примесей. Однако за этот эффект могут быть ответственны также препятствия под поверхностью образца или несовершенства самой поверхности.

**Примесное торможение при очень высоких скоростях миграции.** Электронно-микроскопические наблюдения [210] показали, что миграция границ осуществляется, по-видимому, движением ступенек на поверхности обоих зерен, образующих границу (фиг. 6.18—6.20). Можно ожидать, что точно так же, как с примесными атомами взаимодействует движущая дислокация, с ними взаимодействуют и ступеньки на поверхности границ зерен. Можно допустить,

что каждая ступенька на поверхности зерна увлекает за собой при миграции границы собственное облако примеси. По-видимому, силы торможения движущих ступенек атомами примеси, по крайней мере качественно, аналогичны силам торможения дислокации, движущейся в твердом растворе. Однако, поскольку атомы примеси, увлекаемые ступеньками, диффундируют по области «ядра» границы с высоким коэффициентом диффузии, торможение ступенек примесью может иметь важное значение лишь при высоких скоростях движения ступенек, т. е. при высоких скоростях миграции границы. Отсюда можно предположить, что при высоких скоростях должен существовать второй максимум на кривой зависимости силы торможения от скорости миграции границы [252]. Быстрое движение границ раздела можно наблюдать при фазовых превращениях. Поэтому можно надеяться, что в экспериментах такого рода можно обнаружить второй максимум. Мадер и Хорнбоген [253] получили недавно экспериментальное подтверждение существования двух пиков на кривой силы торможения от скорости границ, движущихся при фазовом превращении.

**Теория примесного торможения Гордона и Вандермеера.** Для того чтобы объяснить некоторые расхождения, наблюдаемые между экспериментом и теорией Люкке и Детерта, Гордон и Вандермеер [114] предложили новый вариант этой теории. За основу было принято предположение Люкке и Детерта о том, что при миграции границы атомы примеси диффундируют за движущейся границей. Сегрегация атомов примеси на границе снижает энергию системы. Поэтому граница зерна, окруженненная равновесным облаком примесных атомов, находится в некоторой потенциальной яме. Движущая сила, действующая на границу, стремится оторвать ее от избыточных атомов примеси (облако увлекаемой примеси находится позади движущейся границы). Этот процесс приводит к взаимодействию между мигрирующей границей и облаком; с энергетической точки зрения это означает, что движущаяся граница должна преодолеть барьер, который эквивалентен силе примесного торможения. Первая поправка, которую ввели в теорию авторы [114], касается диффузии атомов примеси. Если взаимодействие между примесью и границей является в основном упругим, атомы примеси будут оказывать тормозящее воздействие на границу только в области, где решетка несколько искажена присутствием границы. Можно ожидать поэтому, что энергия активации диффузии примесного облака будет ниже, чем энергия активации объемной диффузии. Другая поправка к теории авторов [114] связана с предположением о том, что распределение примеси на границе, даваемое уравнениями Больцмана или Ферми—Дирака, является лишь некоторым приближением, не учитывающим локальные изменения частот атомных колебаний при переходе атомов примеси в границу зерна. После введения указанных поправок теория прекрасно согласуется с

экспериментальными данными для Al, очищенного зонной плавкой, с примесью Cu. Кроме того, было показано [254], что теория может удовлетворительно объяснять экспериментальные данные для Sn, содержащего атомы Bi и Pb.

Ост и Раттер обнаружили, что Au и Ag более эффективно тормозят миграцию индивидуальной границы зерна в Pb, чем Sn. Это противоречит как теории Люкке—Детерта, так и теории Гордона—Вандермеера. Однако это утверждение справедливо только в том случае, когда все три примеси имеют одну и ту же энергию взаимодействия с границей. Поскольку сведения об энергиях взаимодействия до сих пор отсутствуют, вопрос о селективном влиянии примесей остается открытым.

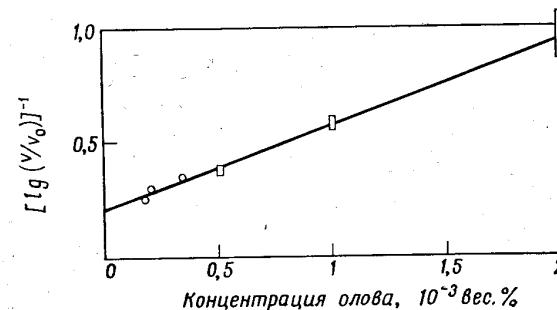
**Дислокационная модель.** Как теория Люкке — Детерта, так и теория Кана предполагают, что торможение границы примесью определяется в основном диффузией атомов примеси в решетке зерна. (Кан обсуждал также возможность диффузии атомов примеси в области границы с высокой диффузионной подвижностью.) Модель, по-другому объясняющая взаимодействие атомов примеси с границами зерен, была предложена Ли [227, 228]. Ли предполагал, что атомы примеси сегрегируют на границе и уменьшают ее пористость (разд. 6.3.1). Отсюда следует, что размерный фактор для атомов примеси более важен, чем другие факторы (например, по сравнению с фактором валентности). Снижение пористости, обусловленное сегрегацией примеси, будет затруднять движение отдельных атомов и поэтому будет увеличивать энергию активации миграции границ зерен. Следовательно, миграция границ зерен в присутствии атомов примеси будет всегда замедляться. С помощью некоторых упрощающих допущений Ли получил следующее уравнение для подвижности границы в твердом растворе:

$$v = v_0 \exp \left[ -\frac{A(\Delta V_0 - \Delta V^*)}{RT} \frac{K_c}{1 + K_c} \right], \quad (18)$$

где  $v_0$  и  $\Delta V_0$  — подвижность и пористость границы в абсолютно чистом материале;  $v$  и  $\Delta V^*$  — соответствующие значения в твердом растворе с концентрацией растворенных атомов  $c$ ;  $K_c$  и  $A$  — постоянные, причем  $K_c$  характеризует энергию взаимодействия между растворенными атомами и границей.

Модель Ли успешно объясняет две важные особенности результатов Оста и Раттера [80], полученных при исследовании миграции границ зерен в бикристаллах Pb с небольшими количествами примеси Sn: 1) предположение о том, что взаимодействие между атомами Sn и границами зерен характеризуется свободной энергией 0,05 эВ, позволяет количественно предсказать подвижность границ, наблюдавшуюся при 300°С (фиг. 6.25); 2) при высоких концентрациях примеси (в условиях насыщения) экспериментальное значение скорости миграции составляет  $\sim 10^{-4}$  мм/мин. Такое же зна-

чение предсказывается уравнением Ли. Физический смысл наблюдаемого эффекта, согласно дислокационной модели, состоит в насыщении границ зерен атомами примеси. Существуют, однако, моменты, которые не согласуются с предсказаниями модели Ли. Экспериментальные данные указывают на то, что одинаково важное значение имеют как различие в размерах, так и различие в электронной структуре атомов примеси и основы. Кроме того, было обнаружено, что атомы примеси, которые отталкиваются границами, столь же сильно влияют на подвижность последних, как и притя-

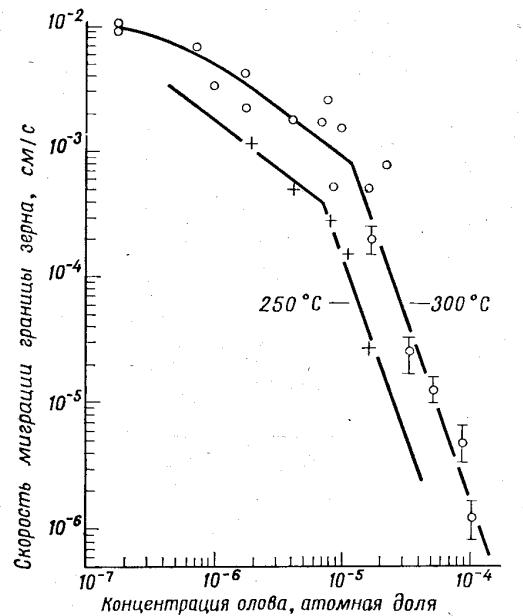


Фиг. 6.25. Сопоставление экспериментальных результатов по скорости миграции границ зерен (ср. фиг. 6.7, «случайные» границы) с соотношением, предсказываемым моделью Ли [228] ( $v$  и  $v_0$  — скорости границы с оловом и без олова соответственно).

гающиесяся атомы. Согласно теории Ли, атомы примеси, отталкиваемые границей, не должны влиять на ее подвижность, поскольку они не изменяют пористость границы.

**Модель Мэчлина.** Мэчлин [255] предложил модель совместного движения примесных атомов и границ. Согласно этой модели, атомы примеси в зависимости от их концентрации в растворе могут взаимодействовать с мигрирующей границей посредством одного из трех механизмов. При самых низких концентрациях примеси определяющим процессом является «механический отрыв» границы от примеси, в котором атомы примеси влияют только на движущую силу, а не на подвижность границы. В следующей, более высокой области концентраций атомы примеси связаны с границей и дифундируют по механизму граничной диффузии вдоль особых уступов (cusp) на ней, обусловленных силами взаимодействия. В этой области концентраций подвижность границы контролируется компонентой скорости диффузии атомов примеси вблизи границы в направлении миграции последней. При самых высоких концентрациях примеси границы отрываются от связанных с ними атомов с помощью

термической активации. Результаты этой теории очень хорошо согласуются [256] с наблюдениями Оста и Раттера [80—82] (фиг. 6.26). Наиболее поразительное совпадение теории и эксперимента состоит в том, что теория правильно предсказывает обратную пропорциональность скорости миграции границы кубу



Фиг. 6.26. Сопоставление экспериментальных результатов (+, ○) для скорости миграции границ зерен (ср. фиг. 6.7, «случайные» границы) с теоретическими значениями (—) по модели Мэчлина [255, 256].

концентрации примеси. Это совпадение может быть, однако, и случайным, поскольку, как отметили Люкке и Штюве [64], зависимость энергии активации миграции границ от концентрации примеси вводит соответствующую температурную зависимость в показатель степени зависимости скорости миграции от концентрации, тогда как теория Мэчлина в ее настоящей форме не учитывает зависимость показателя степени от температуры.

**Модель Ориани.** В модели, предложенной Ориани [257], предполагается, что взаимодействие примесных атомов и мигрирующих границ зерен основано на адсорбции примеси подвижным краем растущего зерна. Поскольку атомы примеси занимают позиции, которые при росте зерна должны быть заняты атомами раствори-

теля, продвижение границы замедляется. Предполагается, что единственной возможностью продолжения миграции границы является ее освобождение от адсорбированной на границе примеси. В этом случае появляется возможность дальнейшего поступления атомов растворителя к краю растущего зерна. Предполагаемая модель аналогична модели зонной плавки. Поскольку Ориани не получил количественных соотношений между подвижностью границы и другими параметрами (например, движущей силой, концентрацией примеси, температурой), его теорию трудно проверить. Однако даже без количественных сопоставлений имеется ряд выражений против этой теории. Действительно, эксперименты, о которых упоминалось в предыдущем разделе, указывают на низкую подвижность границ зерен в твердых растворах, где растворенные атомы выталкиваются границей. В этом случае нет «адсорбции» на подвижном крае растущего зерна, и поэтому подвижность границ, согласно Ориани, не должна снижаться. Для того чтобы объяснить слабое влияние примесей на подвижность границ с особыми (например, двойниковыми) кристаллографическими ориентациями, Ориани вынужден допустить, что ширина этих границ меньше ширины границ со «случайными» ориентировками.

**Влияние дислокационных сеток.** Одним из возможных механизмов взаимодействия в твердых растворах является закрепление границы зерна сеткой дислокаций, обусловленной наличием примесей. Так, Аинсли и др. [258] наблюдали сетки дислокаций на границах зерен в  $\alpha\text{-Fe}$ , которое в течение 10 дней подвергалось сульфурации, а затем закаливалось в воду. Плотность дислокаций в этой сетке составляла  $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , т. е. по меньшей мере на три порядка превышала плотность дислокаций в длительно отожженном чистом железе. Аинсли и др. установили, что в медленно охлажденном железе на границах зерен сегрегирует большое количество серы. Причиной этой сегregationации может быть, по-видимому, образование дислокационной сетки. Сера может дифундировать из зерен на границу и адсорбироваться на сетке дислокаций. Сетка дислокаций указанного типа может тормозить или полностью исключить движение границ зерен благодаря снижению движущей силы миграции.

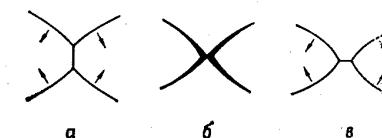
**Модель Абрахамсона и др.** В ряде работ Абрахамсона и др. [259—262] по влиянию примесей на температуру рекристаллизации переходных металлов была установлена поразительная корреляция между температурой рекристаллизации и относительной электронной конфигурацией атомов примеси и основы. Поэтому было выдвинуто предположение о том, что электроны примесных атомов оказывают влияние на силы связи в объемах растворителя, прилегающих к таким атомам. Предполагается далее, что разное воздействие, оказываемое различными примесными атомами на подвижность границ зерен, отражает различие в силе связи атомов примеси с атомами растворителя,

а не характер сегрегации атомов примеси на границах зерен. Эта модель более подробно изложена в последней работе Абрахамсона [263]. Он пытался показать методом электронной дифракции, что в разбавленных сплавах Fe — W растворенные атомы распределяются в решетке растворителя не хаотично, а образуют некоторую упорядоченную структуру. На основе полученных результатов Абрахамсон объясняет наблюдаемое различие подвижности границ зерен с высокой и низкой плотностью узлов совпадения в твердых растворах нарушением упорядоченной структуры растворенных атомов при движении границы и необходимостью восстановления порядка позади границы в растущем зерне. Он полагает далее, что в случае границы хорошего соответствия миграция не нарушает положения атомов в узлах совпадения. Поэтому, если атомы W занимают узлы совпадения, их « дальний порядок» меняться не будет. При прохождении через решетку границы с плохим соответствием все атомы меняют свои положения, и поэтому упорядоченная структура атомов примеси будет нарушаться. Таким образом, основное предположение теории состоит в том, что атомы, занимающие узлы совпадения, при миграции границ не перемещаются. До сих пор не получено ни теоретического, ни экспериментального подтверждения этого предположения. Объяснение, основанное на сохранении порядка, означает, что для «особых» границ ориентационное соотношение между зернами должно соответствовать идеальному соотношению совпадения, поскольку совпадение решеток исчезает при появлении любого отклонения от идеального соотношения. Следовательно, модель предсказывает особые свойства лишь для границ точного соответствия. С другой стороны, эксперименты (например, результаты, обсуждавшиеся в главах по энергии границ зерен, их подвижности и миграции) указывают на то, что границы проявляют «особые» свойства даже тогда, когда ориентационные соотношения существенно (на несколько градусов) отличаются от идеального. Более того, последние работы по расчету структуры зерен с помощью ЭВМ [231, 232] показали, что совпадение атомов на границах зерен отсутствует даже при идеальном ориентационном соотношении.

Ниссен и Уайнанд [111], а также Тэйлор и др. [110] показали, что примеси, которые отталкиваются или притягиваются границами, по-разному влияют на рост зерен. Для того чтобы объяснить это различие, Ниссен и Уайнанд предложили следующий механизм. Рост зерна включает как процесс непрерывной миграции границ, так и некоторые прерывистые стадии типа потери стороны зерна или исчезновения трехстороннего зерна. Когда граница зерна отталкивает атомы примеси, образуется облако, движущееся впереди границы. На стыке четырех границ соответствующие облака перекрываются, и в районе стыка наблюдается скопление примеси (фиг. 6.27). Такое скопление примеси замедляет распад не-

стабильного стыка четырех зерен и, таким образом, замедляет рост зерна. Предполагается далее, что в случае атомов примеси, которые притягиваются границей, описанный выше процесс не происходит, поскольку такие атомы дрейфуют позади мигрирующей границы.

**Ограниченностъ существующих теорий миграции границ зерен в твердых растворах.** Лесли и др. [264], а также Абрахамсон [263] отметили, что все теории, в которых предполагается, что взаимодействие примеси с границей связано с ее увлечением, могут быть не исчерпывающими. С помощью этих теорий



Фиг. 6.27. Концентрация атомов примеси при изменении сторон во время роста зерна [111]. Темная область на рисунке б означает скопление примеси на стыке четырех границ.

не удается рассмотреть процессы, происходящие впереди мигрирующих границ [264]. В холоднодеформированном материале эти процессы включают взаимодействие несовершенств решетки (например, дислокаций) с атомами примеси, а также образование скоплений атомов примеси. Этот момент был отмечен Боллингом [265]. Он подчеркнул, что в экспериментах Боллинга и Уайнгарда [39] для существенного торможения роста зерен требовалось в 500 раз больше примеси, чем в экспериментах Оста и Раттера с единичной границей [80—82]. В опытах Оста и Раттера сегрегация на дислокационной субструктуре могла привести к неоднородному распределению примеси. Поскольку «особые» границы слабо взаимодействуют с атомами примеси, неоднородность в распределении примеси не оказывает влияния на движение таких границ. Случайные границы сильнее взаимодействуют с атомами примеси, поэтому увеличение концентрации примеси на субграницах может оказывать существенное влияние на подвижность большеугловых границ зерна. В теории Люкке и Детерта и ее нововидностях (теории Люкке и Штюве, а также теории Кана), рассматриваются сравнительно низкие концентрации примеси. Теория, способная объяснить экспериментальные результаты при содержании примесей 0,01—0,1%, пока отсутствует. Детерт [266] предположил, что при указанных выше концентрациях примеси другой (возможно, химический) тип взаимодействия приводит к образованию комплексов или сегрегаций субмикроскопических фаз, которые связаны с границами и снижают подвижность последних. Это предположение подтверждается тем, что в системах, обнаружи-

вающих сильное примесное торможение первичной рекристаллизации, наблюдается упорядочение или образование интерметаллических фаз. При определенной (достаточно низкой) концентрации примеси такие фазы могут быть стабильными лишь относительно границ, но не объема кристалла.

### 6.3.3. Взаимодействие между включениями и границами зерен (двухфазные материалы)

Данные, обсуждавшиеся в одном из предыдущих разделов, свидетельствуют о том, что мигрирующая граница в зависимости от движущей силы и природы включений может взаимодействовать с последними тремя различными способами. В настоящее время теоретически рассмотрены только два из возможных механизмов: увлечение включений границей и миграция границы без изменения распределения включений. Переход от одного механизма к другому теоретически рассмотрен для случая газовых пузырьков.

**a. Увлечение включений.** Общепринято, что движение включений относительно решетки связано с переносом атомов либо в окружающей матрице, либо через поверхность раздела включение — матрица, либо через само включение. Сложность наблюдаемой иногда кинетики движения включений обусловлена, по-видимому, тем обстоятельством, что существуют два механизма, которые могут контролировать скорость миграции включений: а) скорость миграции может быть ограничена диффузией атомов вокруг включения или через него; б) процессами, контролирующими скорость миграции, может быть образование или аннигиляция дефектов решетки, необходимых для диффузии. Рассмотрим вначале движение включений, контролируемое диффузией.

Вопрос о диффузионном движении включений в твердом теле теоретически подробно рассмотрен рядом авторов. Поскольку теоретическое рассмотрение вопроса ограничено в основном математическими приближениями и не связано с разработкой новых физических моделей, для ознакомления с этим вопросом мы отсылаем читателя к оригинальным публикациям [267—277]. Николс [269] и Херинг [278] показали, что в любом процессе увлечения включений границами, связанным с переносом массы, предельно высокая скорость достигается в том случае, когда процесс контролируется диффузией. Однако процесс может контролироваться диффузией лишь в том случае, если нет «узких мест» при образовании и аннигиляции дефектов, необходимых для диффузии. Наблюданное движение аморфных частиц  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в  $\text{Cu}$  (разд. 6.2.3) при высоких температурах (достаточно текучих частиц) контролируется, по-видимому, диффузией атомов  $\text{Cu}$  возле частиц. Этот механизм, по-видимому, может быть справедлив также для миграции относительно матрицы некоторых некогерентных

твердых частиц. Миграция газовых пузырей, увлекаемых границей, происходит, очевидно, путем поверхностной диффузии атомов матрицы.

Рассмотрим теперь второй случай, когда увлечение частиц контролируется аннигиляцией и образованием дефектов на поверхности раздела. Хотя сведения о движении включений, не контролируемом диффузией, пока довольно ограничены, для объяснения наблюдаемой кинетики такого движения был предложен ряд механизмов. Трудно ожидать, что миграция включения будет контролироваться диффузией, когда поверхность включения состоит из «гладких» кристаллографических плоскостей с малыми индексами. В этом случае допущение о локальном равновесии на поверхности раздела (и, следовательно, предположение о диффузионном контроле) нарушается, поэтому необходимо рассматривать перенос атомов с учетом образования новых атомных слоев. Этот процесс может быть сам по себе затруднен и, следовательно, может происходить медленно. Наблюдаемая полиздрическая форма газовых пузырьков [287] предполагает, что указанный выше процесс может быть важным, в частности, при движении пор. С другой стороны, когда включение имеет полиздрическую форму, это не значит, что образование новых плоскостей является лимитирующим процессом. Имеется определенная критическая сила миграции включений, выше которой даже сингулярная поверхность раздела движется без зарождения [279]. Однако при малых движущих силах реакция на поверхности раздела может доминировать и резко снижать скорость миграции. По мнению Гиббса и Харриса [280], движение частиц при очень низкой диффузионной подвижности определяется тем, могут ли дефекты, необходимые для диффузионного движения частиц, создаваться или уничтожаться на поверхности раздела только путем перераспределения атомов матрицы. Если такие процессы возможны, подвижность включений, контролируемая диффузией по поверхности раздела, может быть высокой. В том случае, когда между атомами и матрицей, и частицы имеется сильная локальная химическая связь, необходимые дефекты решетки не могут образоваться лишь путем перераспределения атомов матрицы. В этом случае необходимо различать два механизма: когда дефекты в решетках матрицы и частицы создаются или аннигилируют путем локального движения атомов и когда дефекты в решетках матрицы и частицы создаются и аннигилируют на поверхности раздела попарно. Движение частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$  в  $\text{Cu}$  при низких температурах, по-видимому, контролируется зарождением дефектов решетки. Каждый из атомных механизмов, перечисленных выше, пока изучен слабо. Виллерц и Шьюмон [281] предложили модель ступенчатого зарождения газовых пузырьков. Недавно эту модель использовали для твердых частиц [282]. По механизму Виллерца и Шьюмана у «север-

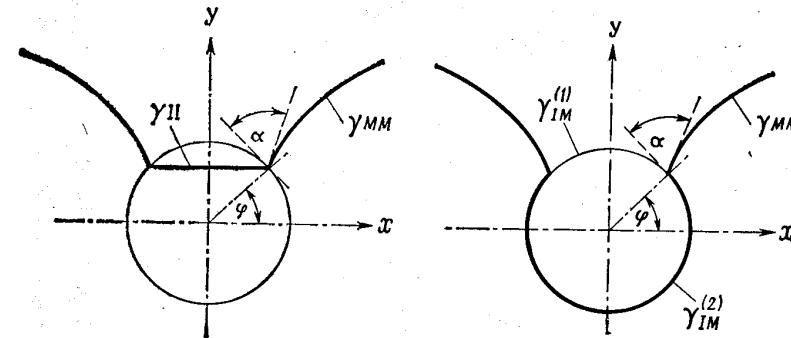
ногого» полюса частиц может образовываться призматическая дислокационная петля (например, путем коалесценции вакансий на границе раздела между частицей и матрицией). Петля растет, заметая «северное полушарие», путем абсорбции вакансий. Рост происходит до тех пор, пока петля не достигает экватора частицы: после этого петля сокращается и испускает вакансию. Когда одна петля целиком заметает поверхность частицы, частица продвигается на расстояние, равное вектору Бюргерса петли. Если дислокация заканчивается на поверхности раздела частица — матрица, петли могут образовываться посредством спирального механизма (переползания дислокаций). Когда частица увлекается мигрирующей границей, дислокационные петли могут образовываться также в тех точках, где ступенька границы (см. модель ступенек для миграции границ зерен [210]) заканчивается на поверхности частицы. Между перечисленными выше моделями и экспериментальными результатами все еще существуют некоторые, до сих пор не разрешенные противоречия. Обзор и обсуждение этих вопросов можно найти в работе [283].

**6. Обход включений при высоких движущих силах.** Если движущая сила миграции границ превосходит силу торможения, обусловленную частицами, граница освобождается и проходит через кристалл, не меняя распределения частиц. Теоретическое обсуждение этого случая ограничено рассмотрением силы взаимодействия между частицами и границей. Первый расчет силы взаимодействия между границей и включением приписывают Зинеру [284]. Зинер предполагал, что сферическое включение радиусом  $r$  освобождает площадь  $\pi r^2$  границы, на которой оно расположено. Если граница имеет поверхностную энергию  $\gamma$ , это снижает энергию системы на  $\pi r^2 \gamma$ . Когда граница освобождается от включения, эта энергия возвращается к системе. Для освобождения границы необходимо, чтобы она переместилась на расстояние  $r$ . При этом преодолевается сила торможения  $\pi r \gamma$ , равная значению производной свободной энергии по смещению границы с обратным знаком. В расчетах Зинера, так же как и в более поздних расчетах [226, 285], природа включений не учитывалась. Эшби и Льюис уточнили теорию Зинера, введя в нее природу частицы [192]. Когда удельная энергия границы зерна внутри когерентного включения  $\gamma_{II}$  ниже энергии вне включения  $\gamma_{MM}$ , граница пересекает включение (фиг. 6.28). Когда включение не когерентно или когда энергия границы внутри включения выше, чем энергия вне его, граница стремится обойти включение (фиг. 6.29). Локальное равновесие поверхностного натяжения на границе (рассмотренное относительно касательной к поверхности включения) определяет угол  $\alpha$  (фиг. 6.28 и 6.29). Моментами вращения при этом пренебрегают. Различают два случая: когда граница пересекает включение [192] (фиг. 6.28)

$$\cos \alpha = \frac{\gamma_{II}}{\gamma_{MM}} \cos \varphi \quad (19)$$

и когда она обходит включение (фиг. 6.29)

$$\cos \alpha = \begin{cases} \frac{\gamma_{IM}^{(2)} - \gamma_{IM}^{(1)}}{\gamma_{MM}} & \text{при } \cos \varphi < 1, \\ 1 & \text{при } \frac{\gamma_{IM}^{(2)} - \gamma_{IM}^{(1)}}{\gamma_{MM}} > 1. \end{cases} \quad (20)$$



Фиг. 6.28. Пересечение включения Фиг. 6.29. Обход включения границей.

Сила торможения — это компонента поверхностного натяжения  $\gamma_{MM}$ , параллельная оси  $y$  (фиг. 6.28 и 6.29)

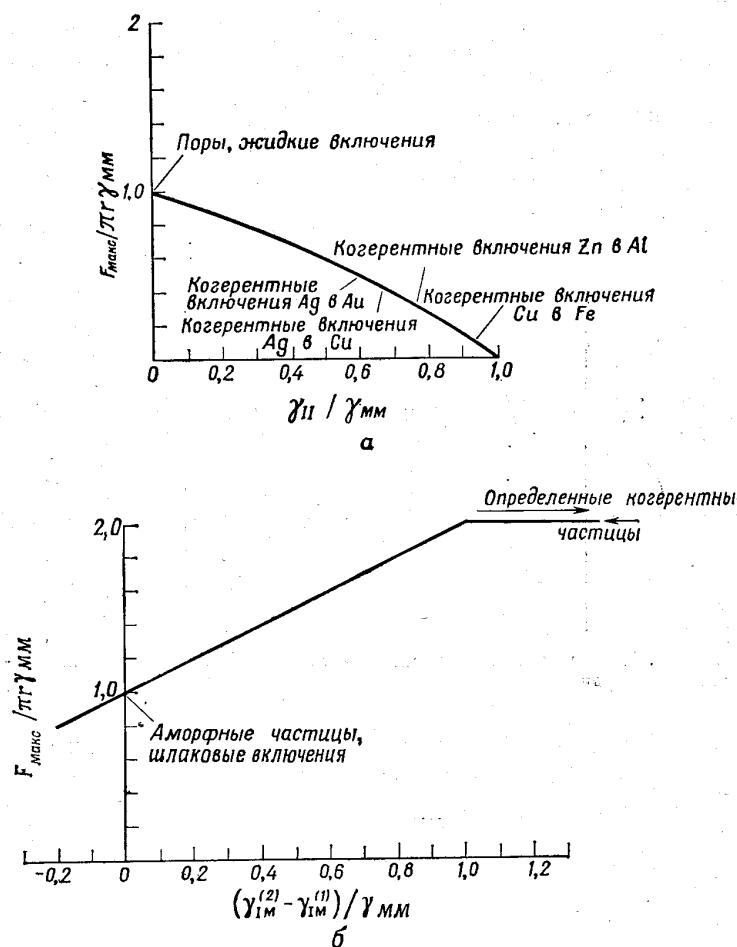
$$F = 2\pi r \gamma_{MM} \cos \varphi \cos(\alpha - \varphi). \quad (21)$$

Максимальная сила торможения  $F_{\max}$  определяется из условия  $dF/d\varphi = 0$  при использовании уравнений (19) или (20) для угла  $\alpha$ . В случае когда граница огибает включение,

$$F_{\max} = \pi r \gamma_M (1 + \cos \alpha).$$

Когда граница пересекает включение, сила  $F_{\max}$  не может быть выражена аналитически и находится численно.

В работе [192] был проведен численный расчет максимальной силы торможения для различных значений поверхностной энергии (фиг. 6.30). Хотя этот расчет включает природу включений, его результаты указывают на то, что оценка Зинера  $F_{\max} = \pi r \gamma_M$  является разумным приближением. Представление о том, что граница является изотропной гибкой поверхностью раздела (модель мыльной пленки), является, по-видимому, хорошим приближением



Фиг. 7.30. Зависимость максимальной силы торможения границы включением от природы включения. Эта зависимость показана для относительно редкого случая, когда граница пересекает включение (а), и для более общего случая, когда граница обходит включение (б). Различные поверхностные энергии  $\gamma$  определены на фиг. 6.28 и 6.29.

для достаточно больших включений. Для включений, диаметр которых составляет лишь несколько постоянных решетки, необходимо более детальное рассмотрение. В предыдущем разделе отмечалось, что миграция границ осуществляется движением ступенек на поверхности зерен [210]. Включения тормозят движущиеся ступеньки. Мо-

дель мыльной пленки совершенно не учитывает наличия этих ступенек. В связи с этим представляется целесообразным описывать взаимодействие границы с малыми частицами с точки зрения взаимодействия включений со ступеньками [286].

**в. Переход от случая обхода к увлечению.** Поскольку увлечение частиц происходит лишь при малых движущих силах, а процесс обхода возможен только при высоких движущих силах, существует, по-видимому, такой тип миграции при промежуточных движущих силах, когда происходит переход от увлечения к обходу. Теоретически этот переход был проанализирован Спейтом и Гринвудом [276] для газовых пузырьков. Результаты анализа [276] указывают на то, что газовые пузырьки, притягивающиеся к границам зерен, могут лишь замедлить, но не исключить полностью движение границ. При нарастании движущей силы миграции границ от нулевого значения пузырьки некоторого критического размера первыми начинают отделяться от границы. Этот критический размер зависит от температуры, расстояния между пузырьками и величины  $Q - Q_s$  (разница между кажущейся энергией активации миграции границ зерен  $Q$  и энергией активации поверхностной диффузии  $Q_s$  атомов матрицы, окружающих пузырьки). При дальнейшем увеличении движущей силы интервал размеров пузырьков, не увлекаемых границей, возрастает. Очень маленькие и очень большие пузырьки пока еще остаются притянутыми к границе. Однако, поскольку маленькие пузырьки движутся быстрее больших, последние сильнее замедляют миграцию границ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gordon P., Vandermeer R. A., *Trans. AIME*, **224**, 917 (1962).
2. Suzuki T., *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, **1A**, 193 (1949).
3. Bever M. B., Ticknor L. B., *Acta Met.*, **1**, 116 (1953).
4. Leach J. S., Loewen E. G., Bever M. B., *J. Appl. Phys.*, **26**, 728 (1955).
5. Clarebrough L. M., Hargreaves M. E., West G. W., *Phil. Mag.*, **44**, 913 (1953).
6. Clarebrough L. M., Michell D., West G. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A215**, 507 (1952).
7. Michell D., Lovegrove E., *Phil. Mag.*, **5**, 499 (1960).
8. Liebmann B., Lücke K., Masing G., *Zeitschr. f. Metallk.*, **47**, 57 (1956).
9. Graham C. D., Cahn R. W., *Trans. AIME*, **206**, 504 (1956).
10. Graham C. D., Cahn R. W., *Trans. AIME*, **206**, 517 (1956).
11. Burke J. E., Turnbull D., *Prog. Met. Phys.*, **3**, 220 (1952); Chalmers B. (Ed.), Pergamon Press, London; есть перевод: Успехи физики металлов, Металлургиздат, 1956, т. I, стр. 368.
12. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., *The Theory of Rate Processes*, New York, 1941; есть перевод: Глэсстон С., Лайдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948.
13. Kapnor R., Sachs G., *Z. Phys.*, **60**, 464 (1930).
14. Корнфельд М., Рыбалко Ф., Павлов В., *Phys. Z. Sowjet*, **6**, 537 (1934); **12**, 658 (1938).

15. Anderson W. A., Mehl R. F., *Trans. AIME*, **161**, 140 (1945).
16. Liebman B., Lücke K., *Trans. AIME*, **206**, 1413 (1956).
17. Green R. E., *Trans. AIME*, **233**, 1954 (1965).
18. Rath R. B., Hu H., *Trans. AIME*, **236**, 1193 (1966).
19. Carpenter H. C. H., Elam C. F., *J. Inst. of Metals*, **24**, 83 (1920).
20. Burke J. E., *Trans. AIME*, **180**, 73 (1949).
21. Burgers W. G., *Rekrystallisation, Verformter Zustand und Erholung*; Edwards, J. D., Publ., Ann Arbor, Michigan, 1941.
22. Mehl R. F., *Recrystallization and Grain Growth*, Metals Handbook, ASM, Cleveland, 1948, p. 248.
23. Burke J. E., *The Fundamentals of Recrystallization and Grain Growth*, ASM, Cleveland, 1949.
24. Burgers W. G., *Recrystallization and Grain Growth in Solid Metals*, 9th Solway Conf. on: The Structure of the Solid State, Brussels, 1951.
25. ASM Symposium on Grain Control in Industrial Metallurgy, ASM, Cleveland, 1949.
26. Burke J. E., *Migration of Grain Boundaries* в книге: *Atom Movements*, ASM, Cleveland, 1951.
27. Fullman R. L., *Boundary Migration During Grain Growth* в книге: *Metal Interfaces*, ASM, Cleveland, 1952.
28. Beck P. A., Kremer J. C., Demer L. J., Holzworth M. L., *Trans. AIME*, **175**, 172 (1948).
29. Burke J. E., Shtau Y. G., *Trans. AIME*, **175**, 141 (1948).
30. Mulling W. W., *Acta Met.*, **6**, 414 (1958).
31. Feltham P., *Acta Met.*, **5**, 97 (1957).
32. Fisher J. C., Fullman R. L., см. [11].
33. Beck P. A., Towers J., Manley W. O., *Trans. AIME*, **175**, 1162 (1948).
34. Dunn C. G., *Acta Met.*, **14**, 221 (1966).
35. Gleiter H., не опубликовано.
36. Burke J. E., *J. Appl. Phys.*, **18**, 1028 (1947).
37. Miller O. O., *Trans. AIME*, **43**, 260 (1951).
38. Bolling G. F., Winegard W. C., *Acta Met.*, **6**, 283 (1958).
39. Bolling G. F., Winegard W. C., *Acta Met.*, **6**, 288 (1958).
40. Hayes G. A., Shyne J. C., *Phil. Mag.*, **17**, 859 (1968).
41. Fraser M. J., Gold R. E., Mullins W. W., *Acta Met.*, **9**, 960 (1961).
42. Mullins W. W., *Acta Met.*, **4**, 421 (1956).
43. Aust K. T., Rutter J. W., *Acta Met.*, **6**, 375 (1958).
44. Aust K. T., Rutter J. W., *Trans. AIME*, **221**, 641 (1961).
45. Damask A. C., Dines G. J., *Point Defects in Metals*, Gordon and Breach, N. Y., 1963; есть перевод: Дамаск А., Динес Дж., Точечные дефекты в металлах, изд-во «Мир», 1966.
46. Haessner F., Holzer H. P., *Scripta Met.*, **4**, 161 (1970).
47. Wever O. H., *Zeitschr. Elektrochem.*, **60**, 1170 (1956).
48. Huntington H. B., Grone A. R., *J. Phys. Chem. Sol.*, **20**, 76 (1961).
49. Eyraud C., Ronais J. C., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **258**, 5860 (1964).
50. Ronais J. C., диссертация, Lyon, 1965.
51. Lomard G., Ronais J. C., Eyraud C., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **261**, 1291 (1965).
52. Lomard G., Ronais J. C., Lallemand M., Eyraud C., *Mem. Sci.*, **64**, 59 (1967).
53. Dunn C. G., не опубликовано; см. [11], стр. 234.
54. Rath R. B., Hu H., частное сообщение.
55. Hayes G. A., Shyne J. C., *Trans. AIME*, будет опубликовано.
56. Айзеншон Е. Г., Сливак Л. В., *Известия вузов, «Черная металлургия»*, **6**, 127 (1965).
57. Suzuki H., *Phys. Soc. Jap.*, **6**, 522 (1951).
58. Roberts M., Robilliard A., Lacombe P., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **240**, 1089 (1955).

59. Elbaum C., *Acta Met.*, **7**, 651 (1959).
60. Pfann W. G., *Trans. AIME*, **203**, 961 (1955).
61. Detert K., *Acta Met.*, **7**, 589 (1959).
62. Walter J. C., Dunn C. G., *Acta Met.*, **7**, 424 (1959).
63. Walter J. C., Dunn C. G., *J. Metals*, **11**, 599 (1959).
64. Lücke K., Stüwe H. P., *Recovery and Recrystallization of Metals*, Interscience Publ., 1963, Himmel L. (Ed.), р. 171; есть перевод: *Возврат и рекристаллизация металлов*, изд-во «Металлургия», 1966, стр. 157.
65. Tiedema T., May W., Burgers W. G., *Acta Crystallogr.*, **2**, 151 (1969).
66. Lacombe P., Berghezan A., *Metaux et Corrosion*, **25**, 1 (1949).
67. Simpson C. J., Aust K. T., Winegard W. C., *Scripta Met.*, **3**, 171 (1969).
68. Rathenau G. W., *Solway Conf. Rep.*, **21**, 420 (1950).
69. Cook M., Richards T. L., *J. Inst. Met.*, **66**, 1 (1940).
70. Kohara S., Parthasarathi M. N., Beck P. A., *Trans. AIME*, **212**, 875 (1958).
72. Kohara S., Parthasarathi M. N., Beck P. A., *J. Appl. Phys.*, **29**, 1125 (1958).
73. Kronberg M. L., Wilson F. H., *Trans. AIME*, **185**, 501 (1949).
74. Liebmann B., Lücke K., *J. Metals*, **8**, 1413 (1956).
75. Yoshida H., Liebmann B., Lücke K., *Acta Met.*, **7**, 51 (1959).
76. May M., Erdmann-Jesnitzer F., *Zeitschr. f. Metallk.*, **50**, 434 (1959).
77. Stiegler J. O., Dubose C. K. H., Reed R. E., McHargue C. J., *Acta Met.*, **11**, 851 (1963).
78. Czjzek C., Haessner F., *Zeitschr. f. Metallk.*, **51**, 567 (1960).
79. Aust K. T., Harrison E. H., Maddin R., *J. Inst. Met.*, **85**, 15 (1956).
80. Aust K. T., Rutter J. W., *Trans. AIME*, **215**, 119 (1959).
81. Aust K. T., Rutter J. W., *Trans. AIME*, **215**, 820 (1959).
82. Rutter J. W., Aust K. T., *Trans. AIME*, **218**, 682 (1960).
83. Rutter J. W., Aust K. T., *Acta Met.*, **13**, 181 (1965).
84. Aust K. T., Ferran G., Cizeron G., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **257**, 3595 (1963).
85. Ferran G., Cizeron G., Aust K. T., *Mem. Sci.*, **64**, 1064 (1967).
86. Haessner F., Schreiner M., *Zeitschr. f. Metallk.*, **59**, 901 (1968).
87. Le Henricy J., диссертация, Paris, 1966.
88. Frois C., Dimitrov O. C., *R. Acad. Sci. Paris*, **252**, 1465 (1961).
89. Rath R. B., Gordon P., Tech. Rep. to ARO (D) and QNR from Illinois Inst. of Tech., Oct. 1962.
90. Bolling G. F., см. [64].
91. Burke J. E., Turkalo A. M., не опубликовано, см. [11].
92. Корнфельд М., *Phys. Z. Sowjet*, **6**, 170 (1934).
93. Cook M., Richards T. L., *J. Inst. Met.*, **70**, 159 (1944).
94. Beck P. A., *Metal Interfaces*, ASM Symposium 1952, p. 208, ASM, Cleveland.
95. Tanner L. E., 3rd Bolton Landing Conf., Lake George, N. Y., Sept. 8—10, 1969.
96. Müller H. G., *Zeitschr. Physik*, **96**, 307 (1935).
97. Basu B. K., Elbaum C., TAB Bull. O. 63—12 (1963) 87; AD 286320.
98. Smart J. S., Smith A. A., *Trans. AIME*, **152**, 103 (1943).
99. Smart J. S., Smith A. A., *Trans. AIME*, **147**, 48 (1942).
100. Smart J. S., Smith A. A., *Trans. AIME*, **166**, 144 (1946).
101. Пеньтина А. А., *ФММ*, **4**(3), 536 (1957).
102. Dimitrov O., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **249**, 265 (1959).
103. Baldwin W. M., *Trans. AIME*, **143**, 283 (1941).
104. Leslie W. C., Michalek J. T., Aul F. W., *Iron and Its Dilute Solid Solutions*, Interscience Publ., N. Y., 1963, p. 119.
105. Montariol F., Reich R., Albert P., Chaudron G., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **238**, 815 (1954).
106. Metzger M., Intrater J., *J. Metals*, **5**, 821 (1953).
107. Holmes E. L., Winegard W. C., *J. Inst. Met.*, **88**, 468 (1959/60).
108. Holmes E. L., Winegard W. C., *Can. J. Phys.*, **39**, 1223 (1961).
109. Holmes E. L., Winegard W. C., *Trans. AIME*, **224**, 945 (1962).

110. Taylor B., Holmes E. L., Winegard W. C., *Can. Metall. Quart.*, **1**, 187 (1962).
111. Niessen P., Winegard W. C., *J. Inst. Met.*, **92**, 300 (1963/4).
112. Lille D. M., *Trans. AIME*, **218**, 270 (1960).
113. Murray G. T., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1045 (1961).
114. Gordon P., Vandermeer R. A., *Trans. AIME*, **224**, 917 (1962).
115. Holmes E. L., Winegard W. C., *Acta Met.*, **7**, 411 (1959).
116. Smith C. S., не опубликовано, см. [117].
117. Lücke K., Detert K., *Acta Met.*, **5**, 628 (1957).
118. Venturello G., Antonione C., Bonaccorso F., *Trans. AIME*, **227**, 1433 (1963).
119. Lagersberg G., Josefson A., *Acta Met.*, **3**, 236 (1955).
120. Lagersberg G., Wolff E. G., *Acta Met.*, **6**, 136 (1958).
121. Seeman J. H., Dickenscheid W., *Acta Met.*, **6**, 62 (1958).
122. Aust K. T., New Physics and Chemical Properties of Very High Purity Metals, Centre National de la Recherche Sci., Paris, 1960, p. 99.
123. Dimitrov O., диссертация, Paris, 1960.
124. Ahlers M., Vassimilet L. F., будет опубликовано в *J. Appl. Phys.*.
125. Hu H., Cline R. S., Rath B., *Trans. AIME*, **239**, 1103 (1967).
126. Goodman S. R., Hu H., *Trans. AIME*, **236**, 710 (1966).
127. Lücke K., Ibe G., Techn. Rep. ARO(D) from Inst. für Allgem. Metallphys. der TH Aachen, Sept. 1964.
128. Green R. E., Liebmann B., Yoshida H., *Trans. AIME*, **215**, 610 (1959).
129. Beck P. A., *Zeitschr. f. Metallk.*, **52**, 13 (1961).
130. Parthasarathi M. N., Beck P. A., не опубликовано, см. [129].
131. Gordon P., Vandermeer R. A., Recrystallization Grain Growth and Textures, ASM, Cleveland, 1966, p. 211.
132. Liu Y. C., *Trans. AIME*, **230**, 1513 (1964).
133. Billon M., Langeron M. P., *C. R. Acad. Sci.*, **261**, 2351 (1965).
134. McGregor B. K., Lustman B., *J. Metals*, **5**, 284 (1953).
135. Keeler J. H., Hibbard W. R., Decker M. F., *J. Metals*, **5**, 932 (1953).
136. Keeler J. H., Geisler A. M., *J. Metals*, **7**, 395 (1955).
137. Gleiter H., *Zeitschr. f. Metallk.*, **61**, 282 (1970).
138. Gleiter H., не опубликовано.
139. Simpson C. J., Aust K. T., будет опубликовано.
140. Treafis H., Turnbull D., не опубликовано, см. [11], стр. 235.
141. Ward R., Gen. Electr. Report, Pittsfield, Massachusetts, 1947.
142. Jeffries J., Zay J. E., Archer R. S., The Science of Metals, New York, 1924, p. 95.
143. Beck P. A., Holzworth M. L., Sperry P. R., *Trans. AIME*, **180**, 163 (1949).
144. Ahlbom H., Wassermann G., *Zeitschr. f. Metallk.*, **55**, 167 (1964).
145. Leslie W. C., Michalek J. T., Ken A. S., Sober R. J., будет опубликовано в *Trans. ASM*.
146. Burke J., Kinetics of High Temperature Processes, Kingery W. D. (Ed.), Wiley and Sons, N. Y., 1959.
147. Van Vlack L. H., Rieger O. K., *Trans. AIME*, **224**, 957 (1962).
148. Smith J. T., Spencer C. W., *Trans. AIME*, **227**, 783 (1963).
149. Rieger O. K., Madden G. I., Van Vlack L. H., *Trans. AIME*, **227**, 971 (1963).
150. Van Vlack L. H., Madden G. I., *Trans. AIME*, **230**, 1200 (1964).
151. Middleton A. B., Pfeil L. B., Rhodes E. C., *J. Inst. Met.*, **75**, 595 (1948-9).
152. Гегузин Я. Е., Парицкая Л. Н., *ФММ*, **12** (6), 900 (1961).
153. Архаров В. И., Булычев Д. К., *ФММ*, **3** (1) 76 (1956).
154. Филимонов П. И., *ФММ*, **18** (5), 746 (1964).
155. Smith C. S., *Trans. AIME*, **175**, 15 (1948).
156. Bierlein T. K., Leggett R. D., Mastel B., Kosut B. S., 5th Intern. Congr. for Electron Microscopy, 1962, Academic Press.
157. Barnes R. S., Mazey D. J., *Proc. Roy. Soc.*, **275**, 47 (1963).

158. Loomis B. A., Pracht D. W., Argonne Nat. Lab., 1962; ANL-6532.
159. Rimmer D. E., Cottrell P. H., *Phil. Mag.*, **2**, 1345 (1957).
160. Johnson G. W., Shuttleworth R., *Phil. Mag.*, **4**, 957 (1959).
161. Barnes R. S., Fuel Element Fabrication, Vol. 2, Academic Press, 1960.
162. Гегузин Я. Е., Парицкая Л. Н., *ФММ*, **12** (6), 900 (1961).
163. Greenough A. P., *Nature*, **166**, 904 (1950).
164. Ells C. E., Evans W., Chalk River Report CR Met—863, Oct. 1959.
165. Ells C. E., *Acta Met.*, **11**, 87 (1963).
166. Loomis B. A., Pracht D. W., *J. Nucl. Mat.*, **10**, 346 (1963).
167. Фастов Н. С., в сб. «Проблемы металловедения и физики металлов», **5**, 550 (1958).
168. Meuerling J. L., Rieck G. D., *Phillips Techn., Rundschau*, **19**, 113 (1957).
169. Millner T., Bartha L., Prohaska J., *Zeitschr. f. Metallk.*, **51**, 639 (1960).
170. Olsen K. M., Larkin C. F., Schmitt P. H., *Trans. ASM*, **53**, 349 (1961).
171. Inman M. C., Smith P. J., Proc. 2nd Bolton Landing Conf., Lake George, 1966.
172. Ashby M. F., Palmer I. G., *Acta Met.*, **15**, 420 (1967).
173. Aust K. T., *Acta Met.*, **15**, 405 (1967).
174. Ashby M. F., Centamore R. M. C., *Acta Met.*, **16**, 1081 (1968).
175. Beaumont T. W., Houseman D. H., *Power Metall.*, **7**, 125 (1964).
176. Greenough A. P., не опубликовано.
177. Greenwood G. W., Foreman A. J. E., Rimmer D. E., *J. Nucl. Mat.*, **1**, 305 (1959).
178. Kostron H., *Zeitschr. f. Metallk.*, **43**, 269, 373 (1952).
179. Ransley C. E., Talbot D. E. J., *Zeitschr. f. Metallk.*, **46**, 328 (1955).
180. O'Dette J. H., *Trans. AIME*, **209**, 924 (1957).
181. Ells C. E., Evans W., *Trans. AIME*, **227**, 438 (1963).
182. Russell B., Vela P., *J. Nucl. Mat.*, **21**, 32 (1967).
183. Barnes R. S., Redding G. B., Cottrell A. H., *Phil. Mag.*, **3**, 97 (1958).
184. Ruedel E., Kelly R., *J. Nucl. Mat.*, **16**, 89 (1965).
185. Concoulas A., Gregory E., *Trans. AIME*, **227**, 1134 (1963).
186. Haessner F., Hornbogen E., Mukherjee M., *Zeitschr. f. Metallk.*, **57**, 270 (1966).
187. Gleiter H., *Acta Met.*, **16**, 455 (1968).
188. Haessner F., Hornbogen E., Mukherjee M., *Zeitschr. f. Metallk.*, **57**, 171 (1966).
189. Eldred V. W., Properties of Reactor Material and the Effect of Radiation Damage, Butterworth, 1962, p. 540.
190. Alexander B., Balluffi R. W., *Acta Met.*, **5**, 666 (1957).
191. Coble R. L., Burke J. E., Progress in Ceramic Sciences, Pergamon Press, 1963.
192. Ashby M. F., Harper J., Lewis J., Harvard Report No. 547, 1967.
193. Mullins W. W., *Acta Met.*, **4**, 421 (1956).
194. In der Schmitten W. P., Haasen P., Haessner F., *Zeitschr. f. Metallk.*, **51**, 101 (1960).
195. Dimitrov O., Nouv. Prop. Phys. et Chem. de Metaux de tres Haute Purete, CNRS, Paris, 1960, pp. 89, 103.
196. Talbot J., Recovery and Recrystallization of Metals, Interscience Publ., 1963, p. 269; имеется перевод: Возврат и рекристаллизация металлов, изд-во «Металлургия», 1966, стр. 243.
197. Votava E., *Acta Met.*, **9**, 870 (1961).
198. Bailey J. E., *Phil. Mag.*, **5**, 833 (1960).
199. Semmel J. W., Machlin E. S., *Acta Met.*, **5**, 582 (1957).
200. Leighley H. P., Pekkins F. C., McCune R. A., *J. Inst. Met.*, **92**, 363 (1963/64).
201. Mengelberg H. D., Meixner M., Lücke K., *Acta Met.*, **13**, 835 (1965).
202. Feller-Kniepmeier M., *Zeitschr. f. Metallk.*, **57**, 862 (1966).
203. Feller-Kniepmeier M., Schwartzkopf K., *Acta Met.*, **17**, 497 (1969).

204. Vandemeer R. A., *Acta Met.*, **15**, 447 (1967).  
 205. Dahl W., Geisler J., *Zeitschr. f. Metallk.*, **51**, 421 (1960).  
 206. Seigle B., *Kinetics of High Temperature Processes*, Wiley Publ., New York, 1959.  
 207. Van Buuren H. O., Honstra J., *Reactivity of Solids*, Elsevier Publ., Amsterdam, 1960, p. 112.  
 208. Basu B. K., Elbaum C., *Acta Met.*, **13**, 1117 (1965).  
 209. Doherty P. E., Davis R. S., *Acta Met.*, **7**, 118 (1959).  
 210. Cleiter H., *Acta Met.*, **17**, 565 (1969).  
 211. Mott N. F., *Proc. Phys. Soc.*, **60**, 391 (1948).  
 212. Volmer M., *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopf-Verlag, Dresden, 1939.  
 213. Turnbull D., *Thermodynamics in Physical Metallurgy*, ASM, Cleveland, 1950, p. 282.  
 214. Таблица, см. [11].  
 215. Smoluchowski R., *Phys. Rev.*, **83**, 69 (1951).  
 216. Smoluchowski R., Proc. of the Am. Phys. Soc., 1951, New York.  
 217. Da C. Andrade E. N., Abov D. A., *Proc. Roy. Soc.*, **291**, 18 (1966).  
 218. Cole D. G., Feltham P., Gilliam E., *Proc. Phys. Soc.*, **B67**, 131 (1954).  
 219. Turnbull D., *Trans. AIME*, **191**, 661 (1951).  
 220. Smoluchowski R., N. C. R. Conf. on Imperf., 1950.  
 221. Beck P. A., Holzworth M. L., Hu H., *Phys. Rev.*, **73**, 526 (1948).  
 222. Aust K. T., Rutter J. W., Recovery and Recrystallization of Metals. Himmel L. (Ed.), Interscience Publ., New York, 1963, p. 131; есть перевод: Возврат и рекристаллизация металлов, изд-во «Металлургия», 1966, стр. 123.  
 223. Holmes E. L., Winegard W. C., *J. Can. Phys.*, **37**, 469 (1959).  
 224. Frois C., Dimitrov O., *Mem. Sci. Rev. Met.*, **59**, 643 (1962).  
 225. Detert K., Dressler G., *Acta Met.*, **13**, 845 (1965).  
 226. McLean D., *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1957, p. 250, Table 9.3; есть перевод: Маклин Д., Границы зерен в металлах, Металлургиздат, 1960.  
 227. Li J. C. M., *J. Appl. Phys.*, **32**, 525 (1961).  
 228. Li J. C. M., Recovery and Recrystallization of Metals, Himmel L. (Ed.), Interscience Publ., New York, 1963, p. 160; есть перевод: Возврат и рекристаллизация металлов, изд-во «Металлургия», 1966, стр. 117.  
 229. Read W. T., Shockley W., *Phys. Rev.*, **78**, 275 (1950).  
 230. Shockley W., Dislocation Model of a Grain Boundary, L'Etat Solide, Report on the 9th Intern. Solway Conf., Brussels, Belg., 1951.  
 231. Weins M., Chalmers B., Gleiter H., Ashby M., *Scripta Met.*, **3**, 601 (1969); **1**, 235 (1970).  
 232. Weins M., Gleiter H., Chalmers B., *J. Appl. Phys.*, **42**, 2639 (1971).  
 233. Gleiter H., Massalski T. B., *Acta Met.*, **18**, 649 (1970).  
 234. Frank F. C., *Adv. in Phys.*, **1**, 91 (1952).  
 235. Crussard C., Tamhankar R., *Trans. AIME*, **212**, 718 (1958).  
 236. Weatherley G., частное сообщение.  
 237. Gleiter H., *Acta Met.*, **17**, 853 (1969).  
 238. Tien J. K., Shewmon P., Forster J. S., *Trans. AIME*, в печати.  
 239. Decker B. F., Harker D., *Trans. AIME*, **188**, 887 (1950).  
 240. Cahn J. W., *Acta Met.*, **10**, 789 (1962).  
 241. Cottrell A. H., Jaswon M. A., *Proc. Phys. Soc.*, **A119**, 104 (1949).  
 242. Niessen P., Winegard W. C., *J. Inst. Met.*, **94**, 31 (1966).  
 243. Gordon P., Vandemeer R. A., см. [131], стр. 251.  
 244. Drolet J. P., Gallbos A., *Scripta Met.*, **2**, 245 (1968).  
 245. Drolet J. P., Galibas A., *Acta Met.*, **16**, 1387 (1968).  
 246. Brook R. J., *Scripta Met.*, **2**, 375 (1968).  
 247. Le Henricy J., *Mem. Sci.*, **64**, 567 (1967).  
 248. Le Henricy J., *C. R. Acad. Sci. Paris, C* **262**, 253 (1966).  
 249. Coble R. L., *J. Appl. Phys.*, **32**, 793 (1961).

250. Roy R. S., Coble R. L., *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 1 (1968).  
 251. Tardy P., Iskander S. S., *J. Mat. Sci.*, **4**, 353 (1969).  
 252. Gleiter H., не опубликовано.  
 253. Mäder K., Hornbogen E., *Zeitschr. f. Metallk.*, **60**, 475 (1969).  
 254. Cordon P., *Trans. AIME*, **227**, 699 (1963).  
 255. Machlin E. S., *Trans. AIME*, **224**, 1153 (1962).  
 256. Aust K. T., Recovery and Recrystallization of Metals. L. Himmel (Ed.), Interscience Publ., 1963, p. 166; есть перевод: Возврат и рекристаллизация металлов, изд-во «Металлургия», 1966, стр. 153.  
 257. Oriani R. A., *Acta Met.*, **7**, 62 (1959).  
 258. Ainsle N. G., Phillips V. A., Turnbull D., *Acta Met.*, **8**, 528 (1960).  
 259. Abrahamson E. P., Blakney B. S., *Trans. AIME*, **218**, 1101 (1960).  
 260. Abrahamson E. P., *Trans. AIME*, **221**, 1193, 1196, 1199 (1961); **224**, 265, 727 (1962).  
 261. Abrahamson E. P., WAL TR 830, 3/2 Jan. 1961.  
 262. Abrahamson E. P., Alexander J. A., *Trans. ASM*, **56**, 377 (1963).  
 263. Abrahamson E. P., Surfaces and Interfaces II, Burke J. J., Reed N. L., Weiss V. (Eds.), Syracuse University Press, 1967, p. 452.  
 264. Leslie W. C., Plecity J. J., Aul F. W., *Trans. AIME*, **221**, 982 (1961).  
 265. Bolling G. F., *Trans. AIME*, **224**, 1075 (1962).  
 266. Detert K., Recrystallization, Grain Growth and Textures ASM, Cleveland, 1966, p. 133.  
 267. Shewmon P. G., *Trans. AIME*, **230**, 1134 (1964).  
 268. Barnes R. S., Nelson R. S., Conf. on Radiation Effects, Sept. 1965, Asheville, N. C.; *AIME*, в печати.  
 269. Nichols F. A., Bettis Atomic Power Lab., USA Report No. WAPD-TM-570 (1966).  
 270. Kelly R., *Phys. Stat. Sol.*, **21**, 451 (1967).  
 271. Denbigh K. G., The Thermodyn. of the Steady State, Methuen, N. Y., 1951.  
 272. Gruber E. E., *J. Appl. Phys.*, **38**, 243 (1967).  
 273. Михлин Э. Я., *Физика твёрдого тела*, **6**, 2819 (1964).  
 274. Чернов А. А., ЖЭТФ, **31** (4), 709 (1956).  
 275. Nichols F. A., *J. Nucl. Mat.*, **30**, 143 (1969).  
 276. Speight M. V., Greenwood G. W., *Phil. Mag.*, **9**, 683 (1964).  
 277. Greenwood G. W., Speight M. V., *J. Nucl. Mat.*, **10**, 140 (1963).  
 278. Herring C., Structure and Properties of Solid Surfaces, Gromer R., Smith C. S. (Eds.), University of Chicago Press, 1953, p. 5.  
 279. Cahn J. W., *Acta Met.*, **8**, 554 (1960).  
 280. Gibbs G. B., Harris J. E., Centr. Electr. Gen. Board Res. and Dev. Dept. Berkeley, Nucl. Lab. Report RD, B/N 1327, 1969.  
 281. Willertz L. E., Shewmon P. G., *Trans. AIME*, в печати.  
 282. Ashby M. F., *Scripta Met.*, в печати.  
 283. Jenkins I., *Powder Met.*, **7**, 68 (1964).  
 284. Zener C., не опубликовано, см. [155].  
 285. Gladman T., *Proc. Roy. Soc. A* **294**, 298 (1966).  
 286. Gletter H., не опубликовано.  
 287. Carpenter G. J. C., Chadwick G. A., Miller W. A., *J. Metals*, **20**, 30 (1968).  
 288. Kreye H., Hornbogen E., *Phys. Stat. Sol.*, (a) 97 (1970).  
 289. Detert K., Ziebs J., *Trans. AIME*, **233**, 51 (1965).

## ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЕ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

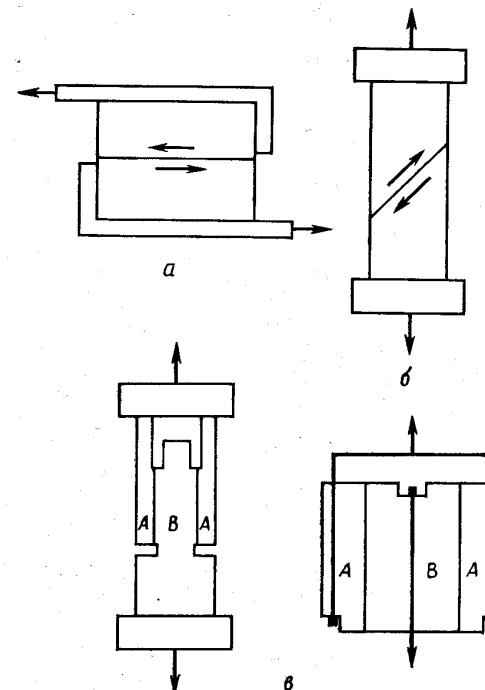
Проскальзыванием по границам зерен называют относительное смещение двух зерен путем сдвига вдоль общей границы. Впервые об этом явлении сообщили Розенхайн и его соавторы [1, 2]. После высокотемпературной деформации они наблюдали ступеньки в местах пересечения границ зерен со свободной поверхностью. Проскальзывание по границам зерен становится важным механизмом деформации металлов при температурах выше  $\sim 0,4 T_m$  ( $T_m$  — температура плавления). В последнее время появился ряд превосходных обзоров по проскальзыванию по границам зерен, а именно работы Кинга и Чалмерса [3], Маклина [4], Вайнберга [5], Амелинкса и Декейсера [6], Джифкинса [7], Стевенса [8], Гранта и Чаудхари [9] и Кеннеди [10]. Не обсуждая деталей опубликованных исследований, примем указанные обзоры за основу.

Для того чтобы пролить свет на механизм проскальзывания по границе зерен, приведем некоторые данные по исследованию этого явления, полученные на бикристаллах и поликристаллах. Модели проскальзывания, построенные на основе этих данных, будут обсуждаться в соответствующих разделах. Результаты исследования проскальзывания по границам поликристаллов и бикристаллов во многом схожи. Однако смысл полученных результатов во многих случаях разный вследствие различия в постановке экспериментов и в материалах. Во избежание путаницы между двумя типами экспериментов обсудим данные, полученные на бикристаллах и поликристаллах раздельно. Чтобы облегчить сравнение соответствующих результатов, оба раздела построены одинаково.

## 7.1. Проскальзывание по границам бикристаллов

## 7.1.1. Экспериментальные методы

Проскальзывание по границам бикристаллов изучалось при простом сдвиге (граница параллельна сдвиговому напряжению) и при простом растяжении (граница составляет угол  $45^\circ$  с приложенным растягивающим напряжением). Типы используемых образцов показаны на фиг. 7.1. Относительное смещение двух кристаллов (по границе) определяется в функции напряжения, темпе-

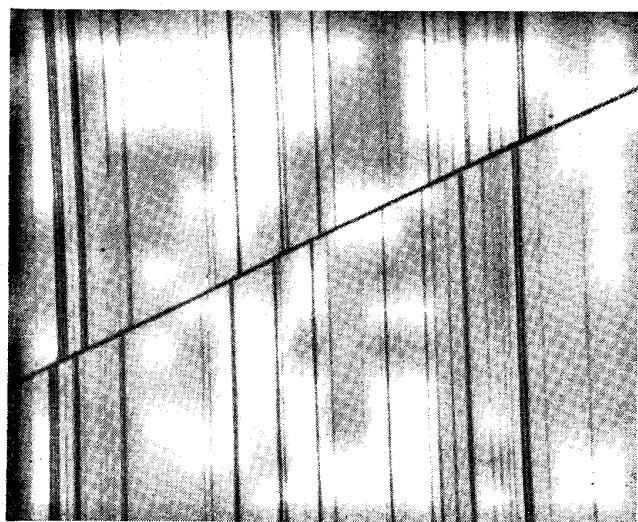


Фиг. 7.1. Бикристаллические образцы, используемые для исследования проскальзывания по границам [7].

ратуры, состава и угла разориентации. Чаще всего смещение определяется по изменению положения меток, проведенных через границу (фиг. 7.2). Moore и др. [11] предложили использовать в качестве метки сетку, нанесенную на микроснимки фотографическим способом. Эта методика позволяет обнаружить смещения величиной от 1 до 4 мкм. Если деформация зерен незначительна, можно использовать обычный рычаг и калибранный экстензометр [12]. Для измерения сдвигового смещения в ряде случаев использовали многолучевой интерферометр [13, 14, 25]. Разрешение этого метода составляет от 0,1 до 0,3 мкм.

## 7.1.2. Экспериментальные результаты

*Кривые смещения — время и зависимость проскальзывания по границам от напряжения.* К настоящему времени известно восемь типов кривых смещение  $a$  — время  $t$ . Они определяются темпера-



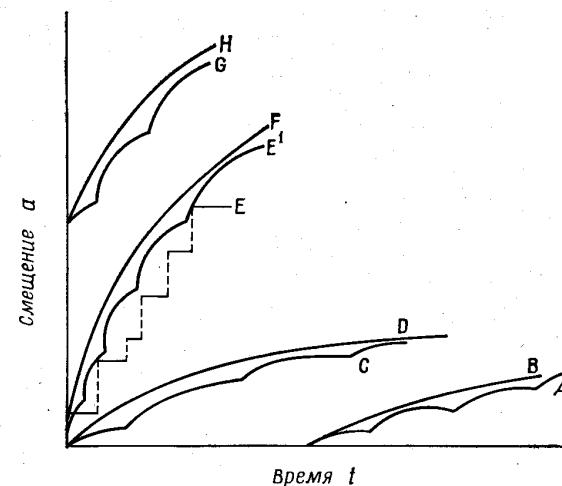
Фиг. 7.2. Проскальзывание по границе зерна [88]: Al — 1,92% Mg, 226°С  
 $\dot{\varepsilon} = 2\%$  в час.  $\times 250$ .

турой, напряжением, углом разориентации и типом образца. Кривые можно объединить в четыре группы [7], схематически показанные на фиг. 7.3. Соотношение между видом наблюдаемых кривых, материалом и типом образца дано в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Тип кривой	Тип образца	Материал	Литературный источник
A, B	a	Al	[15, 16]
C, D	a	Sn	[17]
E'	a	Al	[16]
E	b	Cu	[18]
F	b	Al	[19, 20]
	a	Cu	[12, 13]
	b	Zn	[14]
G, H	a	Al	[16]
	a	Al	[16, 20]
	b		

Кривые смещение — время в основном подобны обычным кривым ползучести, однако отмечается ряд важных отличий. Кривая G [16] обнаруживает начальное смещение; за ним следуют продолжительные циклы, в которых скорость скольжения убывает почти до нуля перед тем, как увеличиться снова. Такое поведение проявляется в основном при высоких температурах [16]. Кривая



Фиг. 7.3. Типы кривых смещение — время для проскальзывания по границам бикристаллов [7].

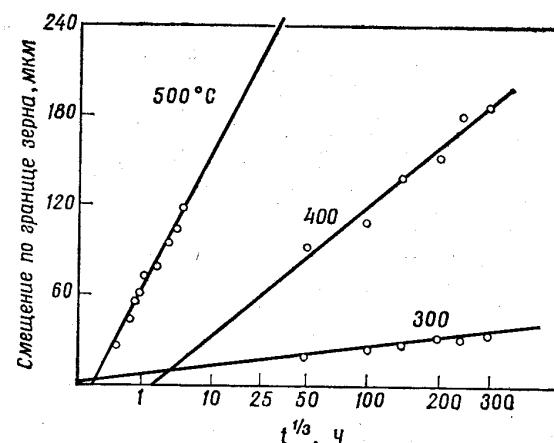
типа E наблюдалась в Sn [17]. Здесь начальное смещение практически отсутствует. Аналогичное поведение при  $\sim 450^\circ\text{C}$  обнаруживалось Al [16]. Интервалы между циклами смещения при более низких температурах были короче. В тех же материалах и на том же типе образцов при  $350^\circ\text{C}$  был обнаружен инкубационный период (кривые A и B). Интратер и Мэчлин [18] получили в Cu кривую прерывистого смещения (кривую E'), применяя методику с высоким разрешением. Кривая проскальзывания в этом случае характеризуется резкими скачками смещения. Величина этих скачков при температуре выше  $680^\circ\text{C}$  не зависит от температуры и времени. Однако интервал между двумя последующими скачками зависит как от времени, так и от температуры. Исследование смещения вдоль границы, по которой происходило проскальзывание, было проведено Волошиной и Розенбергом [21], а также Чангом и Грантом [22] на бикристаллах Al при  $300^\circ\text{C}$  ( $0,09 \text{ кгс}/\text{мм}^2$ ). Было показано, что смещение вдоль границы неравномерно. В различных участках гра-

ници проскальзывание происходило с разной скоростью. Исследования обнаружили небольшие районы в зернах вблизи границы, которые были сильно деформированы. Деформация по обе стороны границы была несимметричной. Аналогичные результаты получил Харпер [23]. Методом многолучевой интерферометрии он определял проскальзывание в разных точках границы бикристалла Cu. Оказалось, что наблюдаемая величина проскальзывания меняется вдоль длины границы на несколько сотен ангстрем, в то время как длина «волны» этого изменения вдоль границы составляет в среднем несколько сотен микрон. При продолжении испытания локальные максимумы и минимумы перемещаются вдоль границы в новые положения, но «средняя длина волны» и «амплитуда» этих отклонений заметно не меняются. Баш [24] рассмотрел деформации этого типа по границе более подробно. Он показал, что смещения, наблюдавшиеся на границах, вполне аналогичны смещению обычной дислокационной линии. С этими результатами согласуются исследования Чанга и Гранта [22], выполненные на сплаве Al — 1,9% Mg.

За исключением области неустойчивого поведения, кривая проскальзывания — время приблизительно описывается соотношением вида

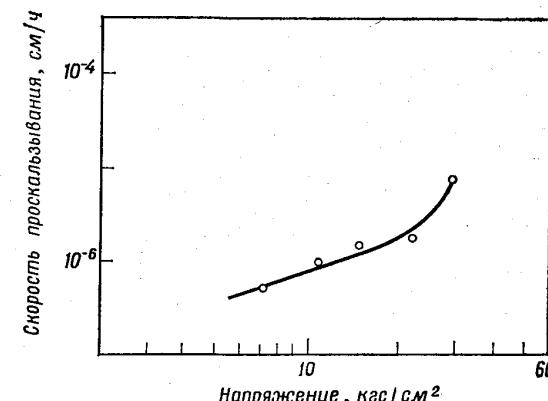
$$a = Bt^\alpha, \quad (1)$$

где  $a$  — смещение,  $t$  — время,  $B$  и  $\alpha$  — постоянные. Величины  $B$  и  $\alpha$  изменяются в широких пределах и зависят от температуры и напряжения. Пример такого закона проскальзывания илюстрируется



Фиг. 7.4. Смещение по границе зерна для трех значений температур (при напряжении 7 кгс/см<sup>2</sup>), усредненное для устранения влияния ориентации кристаллов и построенное в функции корня кубического от времени [15].

стрируется фиг. 7.4, на которой показано смещение вдоль границы, измеренное на бикристалле Al для 45-градусной границы, при трех значениях температур [15]. Время отложено как  $t^{1/3}$ . Видно, что все экспериментальные точки достаточно хорошо описываются указанным выше законом. Поскольку в экспериментах наблюдался инкубационный период, кривые на фиг. 7.4 пересекают положительную ось времени. В некоторых случаях (например, для Sn [17]) кривые проскальзывания вначале почти прямолинейны, а после длительного времени изогнуты.



Фиг. 7.5. Скорость проскальзывания по границам зерен бикристаллов свинца в функции приложенного напряжения [26].

Зависимость проскальзывания по границам зерен от напряжения исследовалась до сих пор лишь в бикристаллах Pb [26]. На фиг. 7.5 показана наблюдаемая зависимость скорости проскальзывания от приложенного напряжения. При относительно малых напряжениях эта зависимость в логарифмических координатах, по-видимому, линейна. Однако при напряжениях около 16 кгс/см<sup>2</sup> и выше скорость проскальзывания резко возрастает.

Проведенные исследования дают основание предположить, что наблюдаемая кривая смещение — время не является характеристикой конкретного материала. Детальная форма кривой зависит от типа образца и разрешения методики. По-видимому, кривые смещение (локальное смещение) — время, которые кажутся непрерывными, могут в действительности состоять из мелких макроскопически неразрешаемых ступенек. Это предположение следует из данных Интратера и Мэклина [18]. Применяя методику с высоким разрешением, они смогли наблюдать скачки при проскальзывании, которое ранее считалось непрерывным, поскольку

эти скачки нельзя было обнаружить измерениями по меткам. Неустойчивый характер проскальзывания по границам и неоднородность деформации вдоль них предполагают локальное зарождение проскальзывания. При увеличении деформации проскальзывание может постепенно распространяться на всю плоскость границы. Скорость распространения проскальзывания, очевидно, не постоянна. Иногда процесс останавливается, а затем распространяется с очень высокой скоростью. На это указывает прерывистый характер кривых смещения. Наблюдаемая зависимость проскальзывания от напряжения указывает на то, что процесс, контролирующий скорость проскальзывания по границам, зависит от приложенного напряжения.

*Каждующаяся энергия активации проскальзывания по границам зерен.* Для измерения энергии активации проскальзывания по границам используют четыре метода.

а) Если начальная скорость проскальзывания постоянна, то логарифм этой скорости (при постоянном напряжении) строят относительно  $1/T$ . Наклон линии дает энергию активации проскальзывания по границам [14, 16, 17].

б) Метод «температурно-скомпенсированного» времени был использован Тейцом и Дорном [27]. Предполагалось, что смещение  $a$  при постоянном напряжении  $\sigma$  является функцией лишь «температурно-скомпенсированного» времени  $\vartheta$

$$a = f(\vartheta) \Big|_{\sigma=\text{const}} = f'(t, T),$$

где  $t$  — действительное время и  $T$  — температура. Это означает, что можно учитывать влияние температуры на проскальзывание, меняя шкалу времени. Высокие температуры соответствуют малым «временам», а низкие температуры — большим. Для определения энергии активации этим методом предполагается далее, что при различных температурах термическая активация процесса проскальзывания осуществляется одним и тем же способом и в течение одного и того же времени, если единица шкалы времени выбрана соответствующим образом. Реальное время  $t$ , выраженное в этой новой шкале, называется «температурно-скомпенсированным» временем. Соответствующее изменение шкалы времени получают, используя формулу для «температурно-скомпенсированного» времени  $\vartheta = t \exp(-\Delta H/RT)$ , где  $t$  — реальное время или единица времени при  $T = \infty$ , а  $\Delta H$  — энергия активации проскальзывания по границам зерен.

в) Третий способ определения энергии активации предполагает выполнение соотношения Зинера — Холломона [27, 28]. Если это предположение выполняется, используют соотношение

$$\frac{d\vartheta}{dt} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) = f(\sigma) = Z, \quad (2)$$

где  $\vartheta$ ,  $t$ ,  $\Delta H$ ,  $T$  и  $\sigma$  имеют те же значения, что и в п. «б». Логарифм  $Z$  строится относительно  $\sigma$  и находится то значение  $\Delta H$ , которое позволяет все данные при различных температурах описать одной линией. Величину  $\Delta H$  можно интерпретировать как энергию активации проскальзывания по границам.

г) Метод внезапного изменения температуры испытания и определения связанного с этим скачка скорости проскальзывания был использован Дорном [29], Стратем и др. [30], Тарнером [14] и Вайнбергом [20].

Некоторые результаты определения энергии активации проскальзывания по границам  $\Delta H$  даны в табл. 7.2. Для сравнения приведены также энергии активации самодиффузии  $Q_d$ . Из результатов, сведенных в табл. 7.2, следуют три вывода:

Таблица 7.2

Энергии активации проскальзывания по границам зерен				
Материал	$\Delta H$ , ккал г·атом	$Q_d$ , ккал атом	Замечания	Литературный источник
Al	19,2	29,9—33,8 [41]		[31]
	8,5		20-градусная граница наклона, метод «а», образец типа <i>a</i>	[16]
	39,5		85-градусная граница наклона, метод «а», образец типа <i>a</i>	[16]
	11(33)		Образец типа <i>b</i> , метод «б»	[15]
	33		Образец типа <i>b</i> , метод «б»	[32]
	40		Образец типа <i>b</i> , метод «б»	[33]
	34		Поликристаллический образец, метод «в»	[34]
	37		Поликристаллический образец, метод «в»	[35]
Cu	31	47,1 [42]		[36]
	40		Испытание в вакууме, метод «а»	[18]

Продолжение табл. 7.2

Энергии активации проскальзывания по границам зерен

Материал	$\Delta H$ , ккал/г·атом	$Q_d$ , ккал/атом	Замечания	Литературный источник
	20		Испытание в водороде, метод «а»	[18]
Pb	7—14	24,2 [43]	Образец типа <i>б</i> , метод «а»	[38]
	19—26		Поликристаллический образец, метод «а»	[7]
	13		Поликристаллический образец, метод «б»	[30]
	13		Поликристаллический образец, метод «в»	[30]
	15,5		Поликристаллический образец, метод «г»	[30]
	19	23—25 [44]	Образец типа <i>а</i> , метод «а»	[39]
	19		Образец типа <i>б</i> , метод «б»	[40]
	19		Образец типа <i>б</i> , метод «а»	[17]
	4,7	21—24	Образец типа <i>б</i> , метод «а»	[14]
	25	[45]	Образец типа <i>б</i> , метод «г»	[14]

1. Величины  $\Delta H$ , полученные различными методами, не совпадают. Вайнбергу [20], использовавшему несколько различных методов, не удалось получить однозначной величины энергии активации. К такому же выводу пришли Страт и др. [30]. Исследования Танга и Мадина [16], а также Райниса и др. [15] обнаружили сильную зависимость результатов определения  $\Delta H$  от формы образца.

2. В общем случае энергия активации проскальзывания по границам отличается от энергии активации самодиффузии. Сов-

падение между обоими значениями в поликристаллах и в бикристаллах было найдено только в том случае, когда проскальзывание сопровождалось большой пластической деформацией в широкой зоне, прилегающей к границе. Из этого следует, что в общем случае проскальзывание по границам зерен не контролируется одной лишь диффузией в решетке. Поскольку  $\Delta H$  в некоторых экспериментах близка к соответствующим значениям, полученным для самодиффузии по границам зерен (гл. 4), очевидно, что такая диффузия может играть важную роль в определении скорости процесса. Разные значения  $\Delta H$ , получаемые для зерен с разной взаимной ориентацией, указывают на то, что детали процесса проскальзывания по границам могут зависеть от структуры границ.

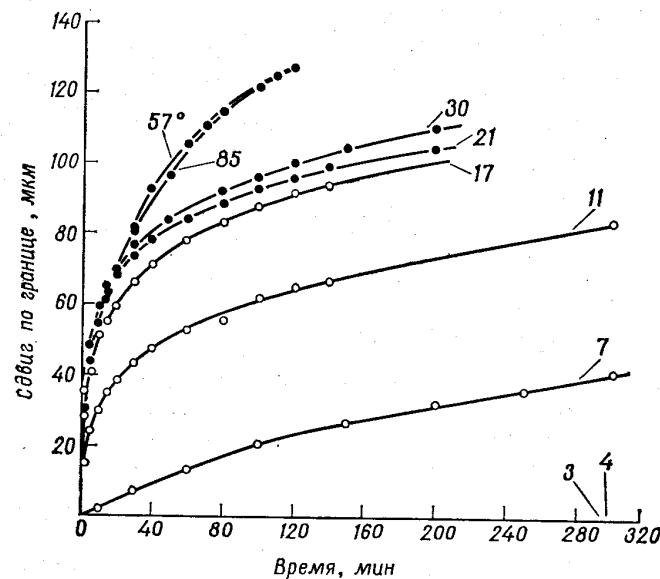
3. Интрапер и Мэчлин [18] обнаружили сильное влияние на величину  $\Delta H$  атмосферы, в которой проводятся опыты по проскальзыванию. При испытании в вакууме энергия активации проскальзывания по границам в меди равнялась 40 ккал/г·атом. В водороде энергия активации снижалась до 20 ккал/г·атом. Интрапер и Мэчлин [18] считают, что влияние атмосферы на энергию активации обусловлено сегрегацией на границах атомов примеси, которые дифундируют из атмосферы в образец. Влияние, оказываемое на величину  $\Delta H$  формой образца, атмосферой и скоростью проскальзывания, дает основание считать, что кажущаяся энергия активации не всегда связана с единственным термически активируемым процессом. По-видимому, ряд параллельных процессов, идущих во время проскальзывания по границам, дает вклад в наблюдаемую энергию активации  $\Delta H$ . Относительный вклад каждого процесса может зависеть от таких параметров, как форма образца, внешнее напряжение, скорость проскальзывания и т. д.

**Влияние взаимной ориентации зерен** может быть исследовано в экспериментах трех типов: 1) при изучении скорости проскальзывания в функции взаимной ориентации зерен, 2) при изучении зависимости энергии активации от ориентации и 3) при изучении влияния на скорость проскальзывания направления сдвигового напряжения в плоскости границы.

Ряд экспериментов убедительно показал, что скорость проскальзывания существенно зависит от взаимной ориентации зерен. В Al с малоугловыми границами (с углом разориентации менее  $5^\circ$ ) не обнаруживали заметного смещения путем идеального проскальзывания [20]<sup>1</sup>. Для промежуточных углов (между 5 и  $20^\circ$ ) проскальзывание быстро растет с увеличением угла разориентации. Дальнейший рост проскальзывания наблюдается вплоть до  $85^\circ$  [20] (фиг. 7.6). Изменение величины сдвига по границе в зависимости от угла разориентации зерен обнаружено также Райнесом и др.

<sup>1</sup> При «идеальном» проскальзывании деформация решеток смежных зерен отсутствует. — Прим. ред.

[15]. Однако исследования последних авторов были не столь корректны, как описанные выше, поскольку в них использовались случайно ориентированные бикристаллы, которые во время испытаний деформировались несимметрично. Было отмечено [15] в согласии с предыдущими исследованиями, что сдвиги по большеугловым границам имеют большую величину, чем по малоугловым. Для боль-



Фиг. 7.6. Усредненные кривые смещение по границе зерна — время для различных границ. Указана взаимная ориентация кристаллов. Температура 600° С и напряжение сдвига 0,23 кгс/см<sup>2</sup> [20].

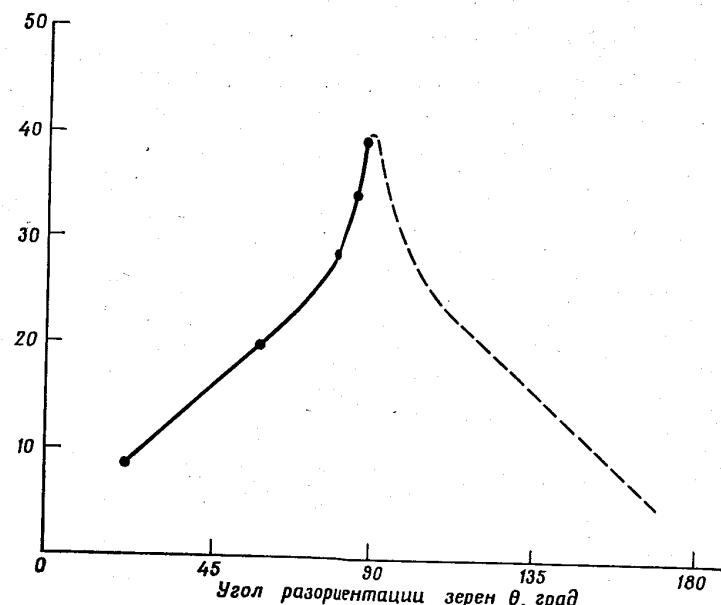
шеугловых границ скорость проскальзывания связывалась с углом между активными системами скольжения в смежных кристаллах следующим образом. Наиболее благоприятно ориентированная система скольжения в каждом кристалле определялась на стереографической проекции. Угол между действующими (в обоих кристаллах) направлениями скольжения обозначался как  $\theta$ , а угол между следами плоскостей скольжения вблизи границы зерна — как  $\omega$ . Оказалось, что скорость проскальзывания меняется почти линейно от суммы углов  $\omega + \theta$ . Ориентационная зависимость проскальзывания по границам в металлах с г. п. у.-решеткой иногда подвергается сомнению на основе результатов Тарнера [14], который не обнаружил существенного различия в поведении границ бикристаллов

Zn, имеющих углы разориентации от 30 до 90°. Адсит и Бриттейн [36] показали, что этот результат в общем случае неверен. Они изучили скорость проскальзывания вдоль границ десяти бикристаллов Zn и нашли отчетливую зависимость этой скорости от взаимной ориентации зерен. Наиболее высокая скорость проскальзывания наблюдалась в бикристаллах с наибольшей разориентацией.

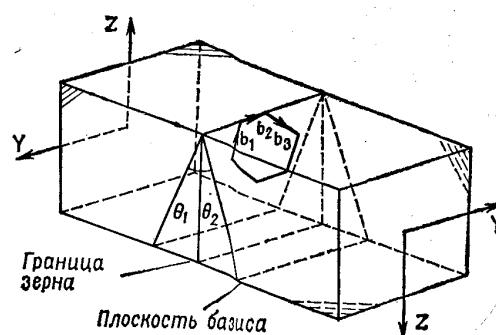
Харпер [13] наблюдал проскальзывание по малоугловым границам в Cu. Такие границы обнаруживают меньшую скорость проскальзывания, чем большеугловые границы, причем проскальзывание ограничивается смещениями примерно в 2000 Å. По-видимому, наиболее важными для понимания основного физического механизма проскальзывания по границам являются данные о корреляции между скоростью проскальзывания и структурой границы. На эту корреляцию впервые обратили внимание Бисконди и Гоукс [47]. Они нашли, что скорость проскальзывания в бикристаллах Al сильно зависит от взаимной ориентации зерен. При одних и тех же условиях (нагрузка 18 г/мм<sup>2</sup>, температура 500° С) скорость проскальзывания по 37-градусной границе совпадения типа {100} составляла лишь 10% скорости проскальзывания по 40-градусной (несовпадающей) границе {100}.

Танг и Маддин [16] установили связь между ориентационным соотношением и энергией активации проскальзывания по границам зерен, используя симметричные относительно {110} бикристаллы Al. Ось {110} была параллельна действующему напряжению. Все границы являлись границами наклона. Танг и Маддин определяли зависимость начальной скорости сдвига от температуры и по ней — энергию активации сдвига. Указанная процедура повторялась на образцах с различными значениями  $\theta$ , а в результате была получена кривая зависимости энергии активации проскальзывания по границам угла наклона (фиг. 7.7). Энергия активации растет с ростом угла  $\theta$  и достигает максимума при наибольших значениях  $\theta$ . Энергия активации равна 8,5 ккал/г·атом для 20-градусной и 39,5 ккал/г·атом для 88-градусной границы наклона.

Связь между скоростью проскальзывания и направлением приложенного сдвигового напряжения была убедительно показана для симметрично ориентированных бикристаллов Zn (с концентрацией примесей 10<sup>-3</sup> ат. %) [48]. Бикристаллы, использованные в экспериментах [48], содержали большеугловые границы наклона, причем базисные плоскости двух кристаллов пересекались на границе зерна вдоль общего направления скольжения {1120} (фиг. 7.8). Углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$  равнялись 13°. Бикристаллы сдвигались вдоль общей границы по направлениям Y или Z, указанным на фиг. 7.8. Смещения при проскальзывании по границам определялись с помощью тонких царапин (с точностью ~ 2 мкм). Исследование обнаружило заметную разницу в процессах проскальзывания при деформации в направлениях Y и Z (фиг. 7.9). При сдвиге в направ-

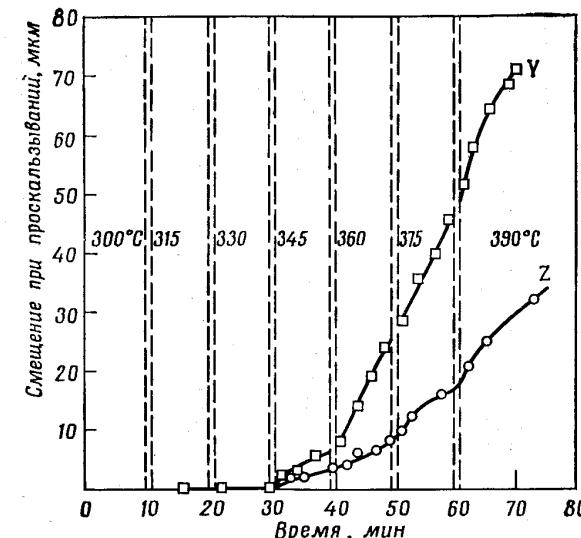


Фиг. 7.7. Энергия активации проскальзывания по границам зерен (ккал/г·атом) в функции угла разориентации  $\theta$  для симметричных границ наклона  $\langle 110 \rangle$  в алюминии [16].



Фиг. 7.8. Ориентация и направления сдвига в экспериментах Хортонса и Биверса [48] на бикристаллах Zn.

лении  $Z$  средняя скорость проскальзывания увеличивается с ростом температуры постепенно. Совершенно другое поведение наблюдается при сдвиге в направлении  $Y$ . Изменение температуры от 350 до 370° С приводит к резкому увеличению скорости проскальзывания. Влияние температуры на процесс быстрого проскальзы-

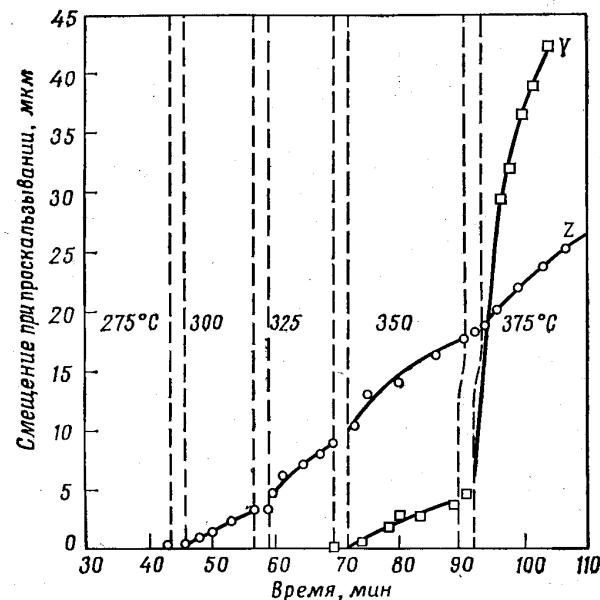


Фиг. 7.9. Проскальзывание в образце (фиг. 7.8), испытанном вначале на сдвиг в направлении  $Z$ , затем на сдвиг в направлении  $Y$ ; напряжение сдвига в обоих случаях 3,5 г/мм<sup>2</sup> [48].

вания вдоль  $Y$  показано на фиг. 7.10. Быстрое проскальзывание почти полностью прекращается при понижении температуры до 348° С и наблюдается вновь, когда температура растет. Для объяснения полученных результатов авторы работы [48] использовали представление о движении дислокаций решетки вдоль границы зерна путем скольжения и переползания. Предложенный ими механизм будет обсуждаться в разделе, посвященном механизмам проскальзывания по границам. В последнее время этот механизм был подвергнут критике и было предложено [49] другое объяснение описанных выше данных. Предполагается, что наблюдаемая анизотропия проскальзывания по границам обусловлена образованием «гребней» на границе зерна в направлении кристаллизации (кристаллы были выращены из расплава) [50—52]. Однако экспериментальные данные [53] свидетельствуют, по-видимо-

му, о том, что не вся анизотропия проскальзывания по границам бикристаллов обусловлена образованием «гребней».

Совокупность экспериментальных данных, о которых говорилось в настоящем разделе, указывает на то, что скорость и энергия активации проскальзывания по границам связаны со взаимной ориентацией зерен и структурой границ. Очень низкие скорости

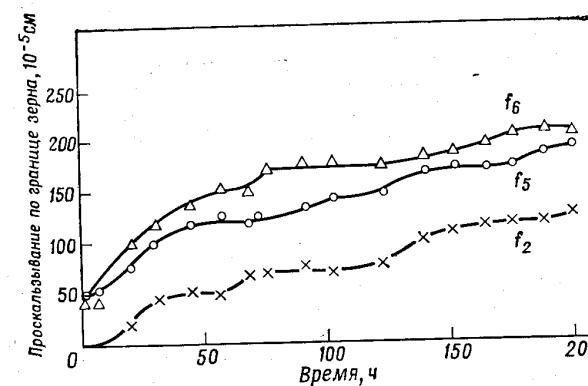


Фиг. 7.10. Сопоставление проскальзывания Y и Z типов (фиг. 7.8); напряжение сдвига 4 г/мм<sup>2</sup> [48].

проскальзывания характерны, по-видимому, для границ, отвечающих высокой плотности узлов совпадения. Эти результаты противоречат концепции вязкой структуры границы и вязкого зерно-границочного сдвига как основного механизма проскальзывания.

*Соотношение между проскальзыванием по границам зерен и скольжением в кристалле.* Это соотношение является решающим для понимания основных механизмов проскальзывания по границам. Ряд экспериментов указывает на то, что проскальзывание по границам тесно связано с развитием скольжения в зернах и что эти два процесса нельзя рассматривать как физически независимые. Необходимо прежде всего ответить на вопрос, является ли скольжение в кристаллах предпосылкой проскальзывания по границам

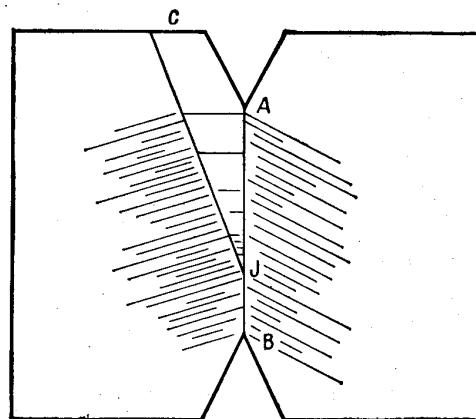
зерен. Утвердительный ответ на этот вопрос дали исследования, проведенные на бикристаллах Al и Al—Cu. Проскальзывание по границам этих кристаллов при относительно высоких напряжениях сопровождалось скольжением в широкой зоне кристаллов, прилегающей к границе [15]. На основе этих наблюдений была разработана теория, в которой скольжение в кристаллах рассматривалось как предпосылка проскальзывания по границам зерен.



Фиг. 7.11. Проскальзывание по границам зерен в функции времени для бикристалла Zn. Кривые f<sub>2</sub>, f<sub>5</sub>, f<sub>6</sub> относятся к разным меткам, расположенным вдоль границы [46].

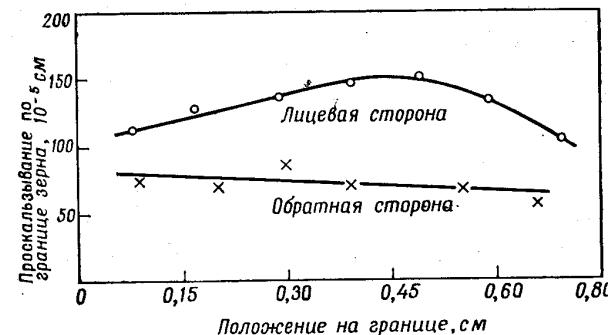
Однако недавние тщательные исследования [7, 16, 18, 20, 22, 54–56] свидетельствуют о том, что проскальзывание по границам зерен (при очень малых напряжениях) может происходить без заметной пластической деформации в зернах. Поэтому можно уверенно утверждать, что скольжение в макроскопических областях кристаллов не является обязательным условием для проскальзывания по границам. Чтобы пролить свет на связь между проскальзыванием по границам зерен и деформацией решетки, было предпринято критическое исследование проскальзывания по границам в Zn [46]. Бикристаллы (99,99% Zn) испытывались на простой сдвиг (при постоянной нагрузке) методом, аналогичным методу Бэча [57]. Опыты проводились в вакууме. Величина сдвига по границам во время деформации определялась по двум или четырем меткам сравнения. На фиг. 7.11 представлены [46] данные, полученные с помощью различных меток (кривые f<sub>2</sub>, f<sub>5</sub> и f<sub>6</sub>). Из кривых на фиг. 7.11 видно, что, хотя общая тенденция для величины проскальзывания вдоль границы и существует, наблюдаются также сильные локальные отклонения. Очень резкие отклонения были получены в образце, в котором полоса пересекает границу

зерна (фиг. 7.12); результаты показаны на фиг. 7.13а и 7.13б. На фиг. 7.13а показано изменение проскальзывания вдоль границы для образца, который не имеет полосы сброса, а на фиг. 7.13б — для образца, имеющего такую полосу. В точке *J* (фиг. 7.12), где полоса сброса пересекает границу, наблюдается скачкообразное снижение величины проскальзывания. Исследование с помощью светового микроскопа показало, что полоса сброса задерживает скольжение в области между полосой сброса и гра-

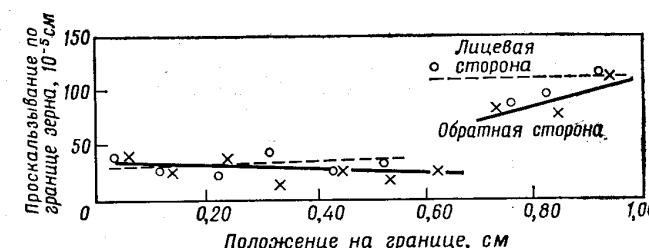


Фиг. 7.12. Схема относительной величины проскальзывания в различных областях зерна, содержащего полосу сброса. Полоса сброса *CJ* пересекает границу в точке *J*. Между границей и полосой скольжение меньше, чем в остальной части зерна [46].

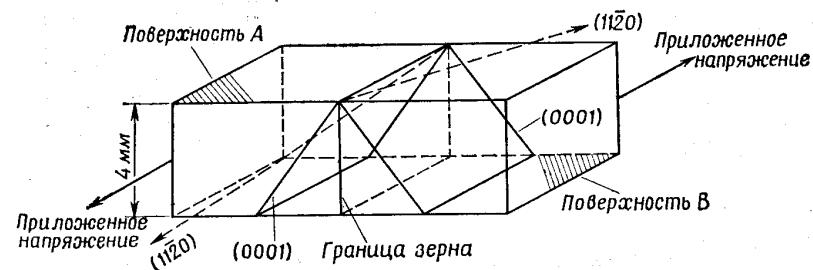
ницей зерна. Таким образом, способность дислокаций пересекать границу зерна оказывает сильное влияние на величину проскальзывания. Повышенная плотность линий скольжения, пересекающих границу, способствует проскальзыванию по границам зерен. Дальнейшие данные о взаимодействии проскальзывания по границам и пластической деформации в зернах были получены Беллом и Томпсоном [58]. Эти авторы исследовали высокочистые бикристаллы Zn, ориентированные симметрично относительно общей границы, причем количество сечений базисных плоскостей менялось от нуля на одной поверхности (поверхность *B*) до максимума на другой (фиг. 7.14). Когда прикладывалось напряжение сдвига, величина базисного скольжения, взаимодействующего с границей зерна, менялась по границе, достигая максимума на одной из поверхностей (фиг. 7.15). У этой поверхности в зоне границы наблюдалось гофрирование, грубое скольжение, двойникование и небазисное



Фиг. 7.13а. Проскальзывание по границам, измеренное по лицевой и обратной сторонам образца, который не имел полосы сброса [46]. Проскальзывание измерено в функции положения вдоль границы, т. е. в функции расстояния от *A* (фиг. 7.12).



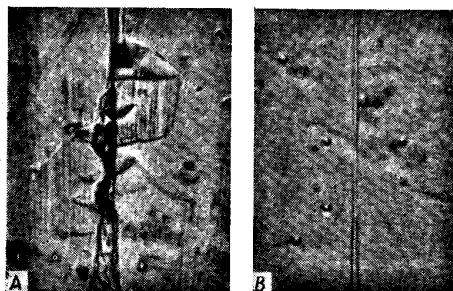
Фиг. 7.13б. Проскальзывание по границам в зависимости от положения вдоль границы в образце с полосой сброса, расположенной, как показано на фиг. 7.12 [46]. Наблюдается резкое снижение величины проскальзывания в точке *J*, где граница пересекается с полосой сброса.



Фиг. 7.14. Геометрия бикристалла, использованного в экспериментах Белла и Томпсона [58].

скольжение. При удалении гофрированной поверхности скорость проскальзывания была такой же, как и в начале эксперимента. Поскольку гофрирование в основном являлось результатом скольжения в зернах (см. соответствующий раздел), эти результаты показывают, что кристаллическое скольжение оказывает сильное влияние на проскальзывание по границам.

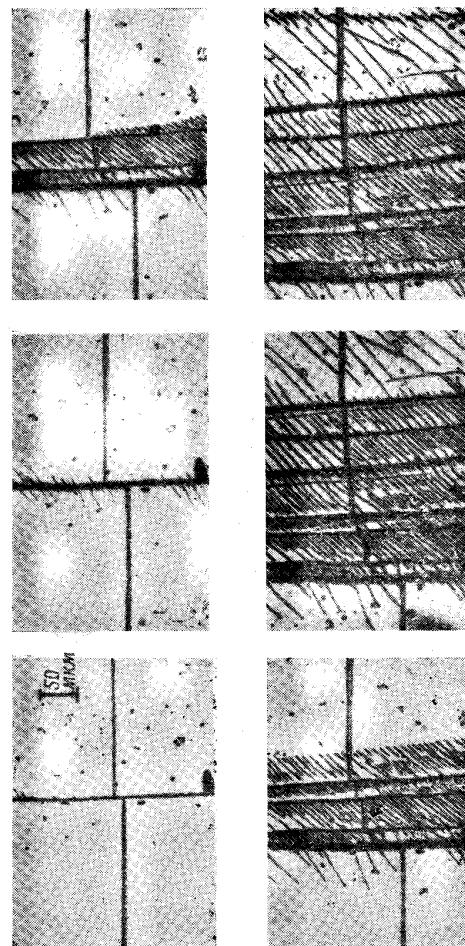
Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что при проскальзывании по границам зерен может происходить деформация кристаллической решетки и что эта деформация ока-



Фиг. 7.15. Поверхность границы зерна *A* (фиг. 7.14) после 25 ч испытания ( $\times 125$ ) (*A*); граница зерна на поверхности *B* после 25 ч испытания ( $\times 125$ ) (*B*) [56].

зывает влияние на проскальзывание. Вклад кристаллического скольжения существенно зависит от величины приложенной нагрузки. При малых нагрузках скольжение в кристаллах незначительно; с ростом нагрузки его величина растет. Поэтому простое разделение деформации бикристаллов на «чистое» проскальзывание по границам и деформацию самих кристаллов обосновано для очень малых нагрузок. Более тщательное исследование показывает, что это простое разделение при больших нагрузках оказывается грубым (даже ошибочным) приближением, поскольку имеют место взаимодействие деформации в кристаллах и проскальзывание по границам. Дополнительные данные в пользу правильности этого вывода дают исследования проскальзывания по границам в поликристаллах при изменении структуры зерен (например, при превращении порядок — беспорядок). Эти результаты будут обсуждаться в разделе, посвященном проскальзыванию по границам в поликристаллах.

*Соотношение между проскальзыванием по границам и миграцией границ.* При проскальзывании по границам часто наблюдают миграцию этих границ [15, 20, 25, 58—64]. Като [65] наблюдал чередование проскальзывания и миграции в бикристаллах Al,



Фиг. 7.16. Попеременные процессы проскальзывания и миграции в бикристаллах алюминия [20].

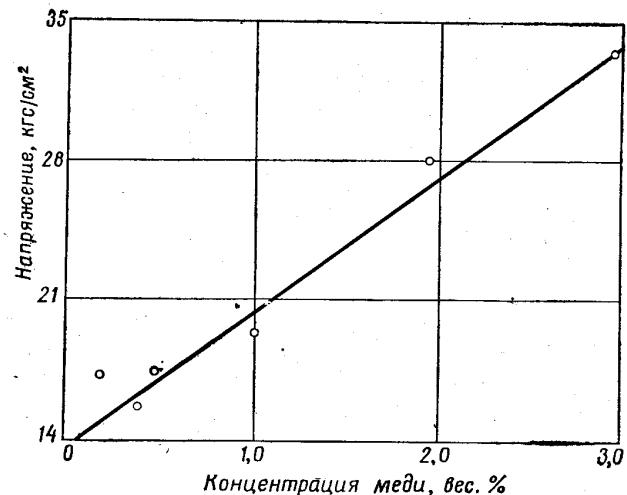
содержащих малоугловые ( $5^\circ$ ) и большеугловые ( $32^\circ$ ) границы, в интервале температур  $250$ — $400^\circ\text{C}$ . Аналогичные результаты были получены Бритейном [59] на Zn, а также Чангом и Грантом [22] на поликристаллах Al. На фиг. 7.16 [20] показаны эффекты проскальзывания по границам и миграции для образцов Al (тип. б, фиг. 7.1). Ориентация образца была такой, что все три кристалла имели общую плоскость {100}, в то время как направление {100} внешних кристаллов было параллельно направлению {110} центрального кристалла. На основе этих результатов был сделан вывод о том, что миграция границ преобладает при неплоской форме границы, а также при высоких температурах и напряжениях. Однако недавние исследования показали, что миграция границ не является предпосылкой проскальзывания по границам. Так, Хортон и Биверс [55], а также Страт и др. [30] наблюдали проскальзывание в отсутствие миграции границы. Можно поэтому заключить, что проскальзывание по границам зерен связано с миграцией границы (очевидно, при высоких напряжениях); однако миграция границ зерен на макроскопические расстояния ( $\sim 1$  мкм) не обязательно сопровождается проскальзыванием. Вполне возможно, что субмикроскопическая миграция (малых областей границы) связана с проскальзыванием по границам. Первое заключение подтверждается данными исследования миграции границ в бикристаллах Zn. В бикристаллах Zn (99,99% Zn, образцы типа а) Белл и Томпсон [56] обнаружили, что при испытании на проскальзывание один из следов границы становился искривленным, в то время как другой оставался прямолинейным (эффект Белла — Томпсона, фиг. 7.14, 7.15). Положение двух секущих поверхностей (A и B) показано на фиг. 7.15. При удалении того же количества материала с другой стороны образца (поверхность B) изменений в скорости проскальзывания не наблюдалось. Эти факты наглядно свидетельствуют о том, что искривление поверхности границы при ее миграции замедляет процесс проскальзывания. Они убедительно показывают также важность скольжения в кристаллах для миграции границ, сопутствующей проскальзыванию по границам. Этот вывод следует из объяснения эффекта Белла и Томпсона, предложенного самими авторами. Объяснение того факта, что искривления наиболее отчетливо выражены вблизи поверхности A, может быть получено из геометрии расположения базисных плоскостей скольжения: в том случае, когда плоскости скольжения не взаимодействуют с границей, проскальзывание по границам может происходить почти свободно; когда же плоскости скольжения пересекают границу, имеется скачок деформации, который не может быть аккомодирован одним лишь проскальзыванием по границам (поэтому может иметь место небазисное скольжение, двойникование или миграция границы). Концентрация напряжений вблизи границы должна быть наибольшей для тех плоскостей, которые блокируются

дольше всего, т. е. для тех плоскостей, которые находятся непосредственно ниже поверхности A. Другими словами, основной причиной миграции границ является пересечение дислокаций решетки. Следовательно, если опыты по проскальзыванию по границам проводить при очень малых нагрузках (когда скольжение в кристалле незначительно), то, согласно данным [56], миграция границ может и не происходить. Однако при высоких напряжениях интенсивное скольжение в кристаллах может способствовать быстрой миграции границ [15]. Это заключение согласуется с большинством опубликованных исследований. Особый тип миграции границы наблюдался вблизи свободной поверхности. Такая миграция приводила к тому, что граница становилась гофрированной. Наблюдаемый эффект можно объяснить поверхностным напряжением металла. В том случае, когда при проскальзывании образуются поверхностные ступеньки, они создают движущую силу, которая вызывает миграцию границы [7, 25, 30].

*Влияние примесных атомов.* Примесные атомы могут оказывать влияние на скорость проскальзывания по границам бикристаллов с помощью двух механизмов: 1) сегрегация атомов примеси на границе зерна может привести к твердорасторвному упрочнению прилегающих к ней участков зерен и, следовательно, к уменьшению проскальзывания, что в свою очередь приведет к увеличению сопротивления деформации; 2) сегрегация атомов примеси может привести к образованию фасеток на поверхности границы (гл. 2 и 3). В отношении к проскальзыванию по границам зерен границы с фасетками ведут себя подобно гофрированным границам. Это означает, что обусловленное примесными атомами образование фасеток будет резко снижать скорость проскальзывания по границам.

Экспериментальные данные о влиянии твердорасторвного упрочнения области границы зерна на скорость проскальзывания по границам были получены рядом авторов. Эти данные, однако, несколько противоречивы. Вайнберг [20] показал, что небольшие добавки меди, железа и кремния в алюминий, не превышающие предел растворимости, не оказывают почти никакого влияния на проскальзывание. Аналогичный результат был получен Тарнером в бикристаллах цинка с примесью кадмия [14]. С другой стороны, примесные атомы могут оказывать косвенное влияние на проскальзывание по границам в том случае, когда при проскальзывании кристаллы вблизи границы сильно деформируются. Было показано, что в твердых растворах Al — Cu напряжение, необходимое для заметного проскальзывания, растет линейно с увеличением содержания меди (фиг. 7.17) [15]. При нормальном напряжении  $28 \text{ кгс}/\text{см}^2$  изменение концентрации меди от 0,1 до 3% изменяет температуру, при которой наблюдается заметное проскальзывание, от  $325$  до  $450^\circ\text{C}$ . Влияние меди было приписано снижению склонности и возврату в зоне деформации вблизи границы.

Легирующие элементы, не переходящие в раствор, оказывают большее влияние на проскальзывание по границам. Например, добавление 0,8% Fe полностью устранило проскальзывание по границам в Al [20]. Это может быть обусловлено сегрегацией или выделением Fe по границам зерен. Систематическое изучение влияния примесей на процесс проскальзывания в Sn проводилось в работе [17]. В исследованиях [17] был обнаружен еще один эффект, обу-

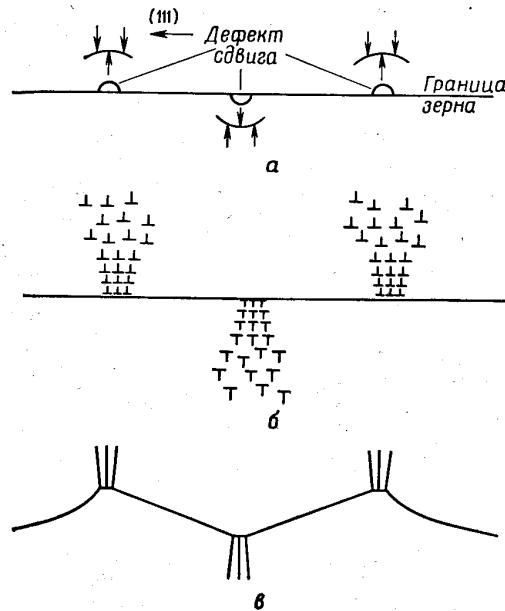


Фиг. 7.17. Влияние добавок меди к алюминию на напряжение, необходимое для получения «заметного» смещения границ зерен за 24 ч при 400° С [15].

словленный атомами примеси. Было показано, что небольшие количества примесей влияют на форму границ зерен в Sn, что в свою очередь оказывает влияние на процесс проскальзывания. Этот эффект был обнаружен для двух литых образцов с одинаковым общим содержанием примесей, но отличающихся относительной долей различных типов примесей. В одном из образцов высоким было содержание Fe и Sb, в то время как в другом — Pb и S. Образцы обнаружили сильно различающиеся скорости проскальзывания. Сообщалось о более сложных изменениях скорости проскальзывания для образцов, содержащих нерастворимые примеси. Харпер [13] обнаружил, например, значительное увеличение скорости проскальзывания при добавлении к Al малых количеств  $(5 \div 10) \cdot 10^{-4}\%$  Pb. Объяснение наблюдаемого увеличения скорости проскальзывания пока отсутствует.

*Образование субзерен.* Литтон и др. [66] обнаружили образование субзерен при проскальзывании по границам в поликристал-

лах сплава Fe — 3,1% Si. Они наблюдали образование вблизи границ зерен скоплений краевых дислокаций одного знака, которые постепенно полигонизовались в направлении, перпендикулярном их плоскости скольжения, образуя структуру почти параллельных границ наклона. Распределение таких границ наклона



Фиг. 7.18. Три предполагаемые стадии образования гофрированных границ зерен в текстуированном сплаве Fe + 3,1% Si. Чередование положительных и отрицательных сдвиговых дефектов, сопровождаемых изгибом решетки (а); краевые дислокации полигонизуются на сдвиговых дефектах, образуя границы наклона (субграницы), сопутствующие напряжения снимаются (б); граница зерна мигрирует по направлению к субграницам, образуя гофрированную структуру (в) [66].

напоминало до некоторой степени распределение дислокаций в плоских скоплениях. Границы зерен в процессе проскальзывания становились постепенно зигзагообразными. Этому предшествовало образование периодических групп полигонизованных дислокаций вблизи границ зерен. На основе этих наблюдений Литтон и др. предложили следующий механизм, приводящий к образованию субзерен и зигзагообразных границ (фиг. 7.18). На ранних стадиях проскальзывание по границам осуществляется путем образования и движения периодических сдвиговых дефектов [4, 13],

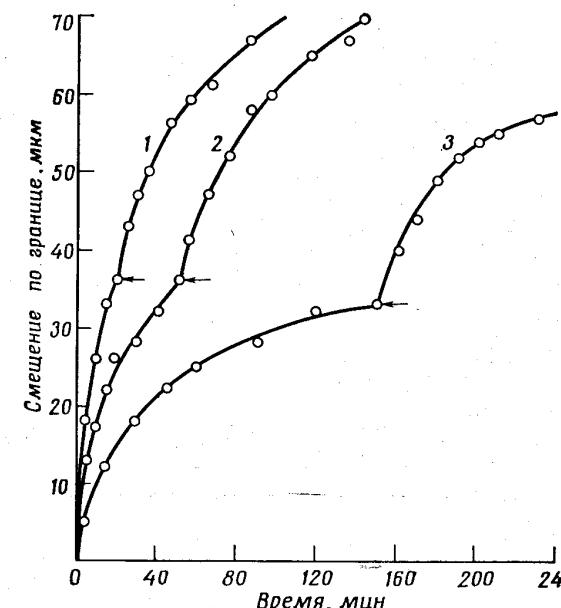
т. е. областей с высокой концентрацией сдвиговых напряжений, разделяющих сдвинутые участки границы от несдвинутых. Процесс схематически показан на фиг. 7.18, а. Равновесное расстояние между этими дефектами уменьшается с ростом напряжения. Каждый дефект создает локальные изгибающие напряжения. Аналогично дислокациям решетки такие дефекты могут иметь положительный или отрицательный характер. Было показано, что наиболее часто наблюдается структура, состоящая из положительных и отрицательных дефектов, чередующихся на противоположных сторонах границы. В тех положениях, где граница почти параллельна направлению скольжения, краевые дислокации аккумулируются, образуя группы границ наклона. При этом изгибающие напряжения снимаются (фиг. 7.18, б). После того как процесс полигонизации заканчивается, граница мигрирует к полигонизированным группам, уравновешивая поверхностное натяжение (фиг. 7.18, в). Это приводит к зигзагообразности границы.

Дальнейшие данные о распределении и ориентации субзерен были получены из экспериментов по проскальзыванию по границам в Al. Интенсивное образование субзерен вблизи границы зерна наблюдалось [15] в образце Al (99,95%) типа б (фиг. 7.1) при относительно высоких напряжениях ( $7 - 50$  кгс/см $^2$  при  $300 - 500$  С). Сопоставление лаузграмм, соответствующих областям, прилегающим к границам зерна и далеким от них, обнаруживает наиболее высокую плотность субзерен вблизи границ. В активной зоне скольжения были найдены также намного большие развороты субзерен, чем в объеме кристалла. Из некоторых лаузграмм было очевидно, что субзерна разворачиваются относительно октаэдрической оси исходных кристаллов. Этот тип разворота субзерен в Al, а именно разворот вокруг оси  $\langle 211 \rangle$ , наблюдался и ранее [67]. Травление показало, что в условиях эксперимента [15] вдоль границы зерна имеются более или менее резко выраженные зоны, где субзерна обнаруживают менее регулярную картину, чем внутри кристалла. Интенсивное образование субзерен возле границ наблюдалось, кроме того, в Sn [17] и сплавах Pb — Ti [63].

Общей характерной чертой для всех исследований, в которых обнаружено образование субзерен при проскальзывании по границам, является то обстоятельство, что образование субзерен происходит только при высоких сдвиговых напряжениях. При малых напряжениях образование субзерен не наблюдается. Это показано, например, в Pb [68], Al [20] и Zn [53].

Резюмируя, отметим, что проскальзывание по границам зерен не всегда сопровождается образованием субзерен. Формированию субзерен способствуют высокие напряжения и скорости проскальзывания. С другой стороны, возможно проскальзывание по границам на микроскопические расстояния (порядка нескольких микрон) без заметного увеличения плотности субграниц.

*Изменение направления сдвига на обратное.* Изменение направления внешнего сдвигового напряжения на обратное при испытании на проскальзывание по границам использовалось для Al



Фиг. 7.19. Кривые смещение — время для бикристаллов алюминия, в которых направление приложенного напряжения менялось на обратное там, где указано стрелками. В каждом цикле построено общее напряжение сдвига  $0,23$  кгс/мм $^2$  [20].

[20], Cu [13] и Sn [69, 70]. Изменение направления сдвига всегда приводит к изменению направления проскальзывания на обратное. Во всех случаях начальная скорость проскальзывания после изменения направления равнялась или была выше скорости в исходном направлении (эффект Кана — Чалмерса) [69]. Примеры кривых смещение — время, полученных для образцов Al, в которых менялось направление сдвига, показаны на фиг. 7.19 [20]. Образцы состояли из трех кристаллов (образец типа б, фиг. 7.1), имеющих общую плоскость {100}. Направление  $\langle 100 \rangle$  двух внешних кристаллов было параллельно направлению  $\langle 110 \rangle$  центрального кристалла. Более высокая начальная деформация после изменения направления напряжения сдвига и последующее снижение

скорости проскальзывания указывают на эффект «деформационного упрочнения» в границе зерна. Этот эффект можно интерпретировать как эффект Баушингера для проскальзывания по границам зерен. Объяснение эффекта будет обсуждаться ниже.

## 7.2. Проскальзывание по границам зерен в поликристаллах

### 7.2.1. Экспериментальные методы

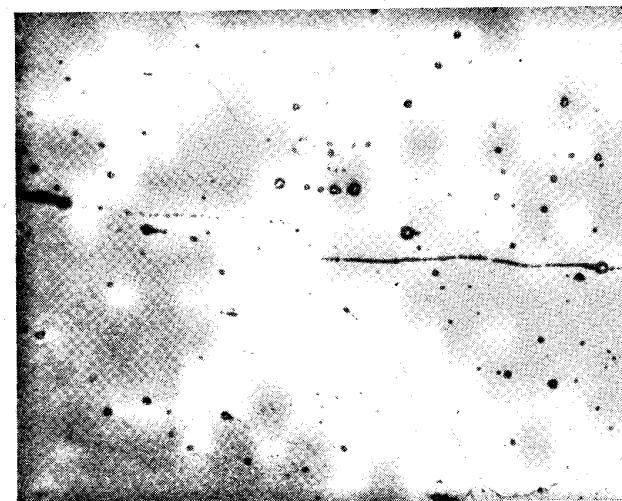
Поскольку проскальзывание по границам зерен является важным механизмом высокотемпературной ползучести, исследование этого процесса в поликристаллических образцах имеет большое практическое значение и проводится более широко, чем в бикристаллах. Используются, по существу, три типа измерений:

1. На поверхности образца наносятся линии или сетки, с помощью которых измеряется сдвиг, обусловленный проскальзыванием в направлении, параллельном или перпендикулярном напряжению нагрузки [32, 71—74].

2. Для измерения компоненты сдвига, перпендикулярной поверхности образца, используется интерферометр [37, 75, 76], являющийся калиброванной острофокусной приставкой к световому микроскопу для исследования профиля поверхности [71, 77]. Кроме того, применяется метод сечения образца и прямого изучения увеличенного изображения профиля его поверхности.

3. Для измерения проскальзывания по границам на внутренних границах поликристаллов применяют также два косвенных метода. Метод, предложенный Рахингером [71], основан на определении удлинения зерен при ползучести с помощью исследования формы внутренних зерен. Разница между полным удлинением образца и средним удлинением зерен дает удлинение, обусловленное проскальзыванием по границам зерен. Форма зерна характеризуется величиной  $w = a/b$ , где  $a$  и  $b$  — средние диаметры зерен в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси нагрузки. Величину  $w$  можно определить, либо измеряя среднее число границ зерен, либо определяя  $a/b$  непосредственно для большого числа отдельных зерен (метод Хенслера — Джифкинса) [78]. Однако при определенных обстоятельствах результаты, полученные двумя указанными методами, могут различаться [79]. Смит и Гутман [80], а также Фулмен [81] предложили другие методы исследования формы и размера зерен в поликристаллах. Эти методы, по-видимому, точнее характеризуют топологию зерен в поликристаллах. Во втором методе проскальзывание по границам на внутренних границах определяют по смещению внутренних меток. В качестве внутренних меток Рахингер впервые предложил использовать ряды очень тонких частиц окислов, которые можно получить совмест-

ной ковкой двух кусков материала. Этот метод был успешно использован в последнее время [82, 83]. Пример смещения внутренней линии-метки при проскальзывании по границам зерен показан на фиг. 7.20. Окисные частицы были введены горячей деформацией



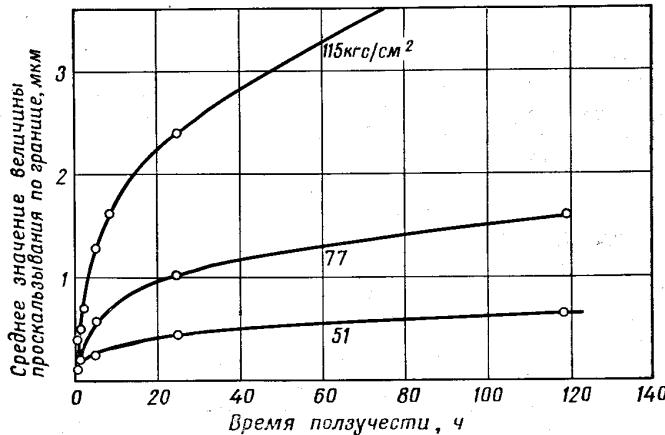
Фиг. 7.20. Смещение внутренних меток при проскальзывании по границам [84]; 99,995% Al, 260° C;  $\dot{\epsilon}$  равно 2% в 1 ч, полное удлинение 10,2%. Метки состоят из  $Al_2O_3$ .  $\times 1000$ .

образца, состоящего из ряда прутков Al, разделенных окисными слоями. По-видимому, присутствие слоя окиси или мелких дисперсных окисных частиц, пересекающих границы зерен, не очень сильно влияет на проскальзывание по границам [84]. С другой стороны, окисные частицы могут тормозить миграцию границ зерен. Поэтому можно ожидать, что метод внутренних меток дает достаточно надежные результаты при изучении проскальзывания по границам. Вместо окисных частиц можно использовать также «ложные» границы (гл. 3) [85, 86].

Для расчета величины проскальзывания по границам зерен на основе измерения размеров образца (и наоборот) используют различные методы усреднения. Таблицу со всеми имеющимися соотношениями этого типа и критическое их обсуждение можно найти в работе Стивенса [8].

### 7.2.2. Экспериментальные результаты

**Кривые смещение — время.** Типичные кривые смещение — время [22, 37, 73–75] для проскальзывания по границам в поликристаллических образцах показаны на фиг. 7.21. Эти кривые очень напоминают кривые ползучести объемного материала. Отсутствие цикличности, наблюдавшейся для бикристаллов (ср. предыдущий раздел), обусловлено тем, что на фиг. 7.21 построены средние

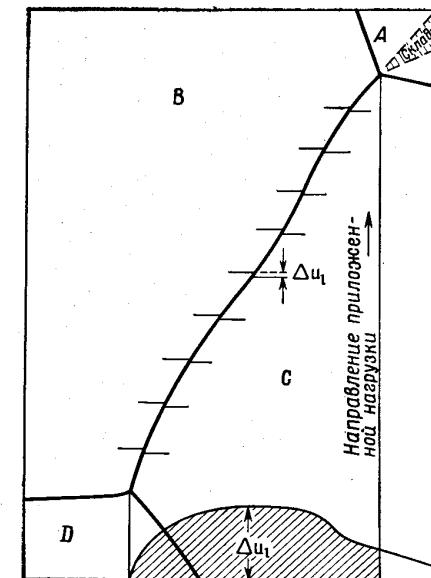


Фиг. 7.21. Кривые смещение — время для проскальзывания по границам зерен при ползучести поликристаллического алюминия (200° С) [73].

значения. Точно так же, как в бикристаллах, кривые смещение — время в поликристаллах, полученные для коротких участков границ, обнаруживают цикличность, а величина смещения вдоль границы не постоянна [87]. Последнее обстоятельство иллюстрируется на фиг. 7.22. Смещение (обозначенное как  $\Delta u_l$ ) двух рядов методом демонстрирует распределение скольжения вдоль границы.

Условия совместности деформации, налагаемые стыками границ, требуют обычно, чтобы  $\Delta u_l$  в этих точках равнялось нулю. Однако образование трещин, одновременное проскальзывание по соседним границам и пластическая деформация зерен допускают конечное проскальзывание и в точках стыков. Это показано конечным значением  $\Delta u_l$  в правом стыке (фиг. 7.22). Геометрические условия в точках стыков могут являться также причиной того факта, что скорости проскальзывания по различным границам в поликристаллическом образце могут сильно различаться [22, 88, 89]. На

фиг. 7.23 показан этот эффект для сплава Al — 1,92% Mg (260° С,  $\dot{\varepsilon} = 10^{-2}$  в 1 ч). Различные кривые характеризуют скорость проскальзывания по различным границам в одном и том же поликристаллическом образце. В общем случае наибольшая скорость проскальзывания наблюдается в начале процесса; с увеличением де-

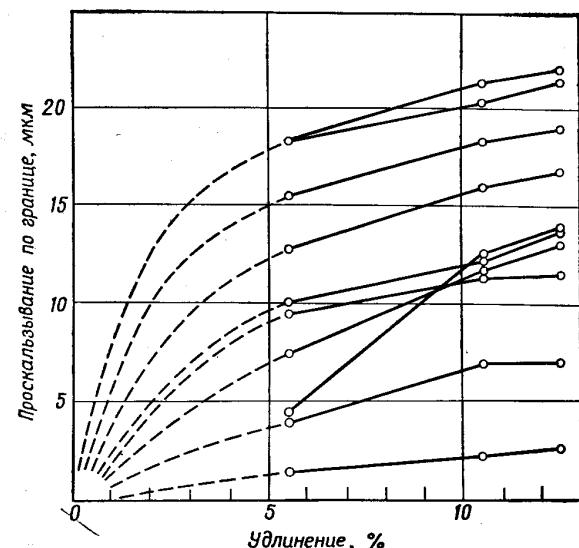


Фиг. 7.22. Распределение проскальзывания вдоль границы зерна в сплаве алюминия (1,9% Mg), испытанного при 483° С [87].

формации процесс замедляется. Однако некоторые границы (границы типа *a*) обнаруживали увеличение скорости проскальзывания после удлинения на ~ 5%. Вальтер и Клейн [90] пытались обнаружить связь между снижением скорости проскальзывания при больших деформациях и формой границы (материал — 99,999% Al,  $T = 315^{\circ}\text{C}$ ). Результаты [90] предполагают, что с увеличением деформации образцов образуется субструктуря, которая, нарушая форму границ, влияет на скорость проскальзывания по границам зерен. Любое небольшое искривление границы приводит к образованию зоны сдвига путем проскальзывания и вызывает локальную миграцию границы. Миграция искривленной границы и дальнейшее проскальзывание по ней способствует росту нарушений и образованию гофрированной границы зерна. По мере того

как граница становится все более гофрированной, проскальзывание замедляется и миграция прекращается. Эти результаты находятся в хорошем согласии с ранними исследованиями Джифкинса [91], а также Белла и Томпсона [58].

Совокупность имеющихся данных дает основание считать, что процесс проскальзывания по границам в поликристаллах близок



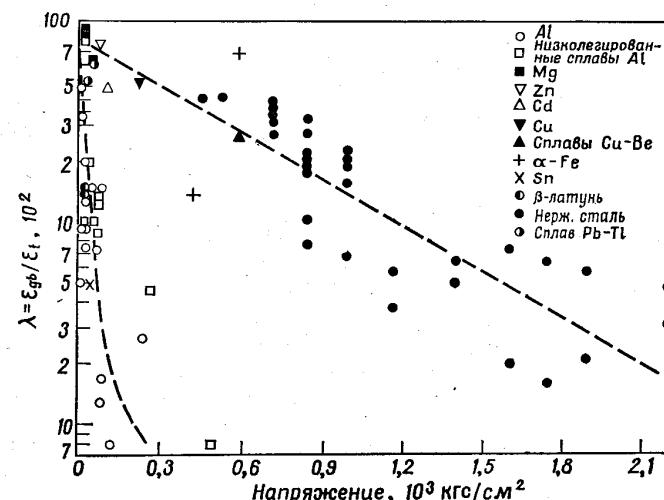
Фиг. 7.23. Смещение по границе зерна в направлении проскальзывания в функции удлинения (Al — 1,92% Mg, 260° С,  $\dot{\varepsilon} = 10^{-2}$  в 1 ч). Различные кривые соответствуют данным, полученным для различных границ в одном и том же образце [88].

в основном к процессу проскальзывания в бикристаллах. Однако благодаря условию совместности деформации кривые смещение — время в поликристаллах спадают быстрее, чем соответствующие кривые в бикристаллах, и способ проскальзывания по границам меняется.

**Влияние напряжения и ориентации.** Эксперименты показали, что относительный вклад проскальзывания по границам зерен  $\varepsilon_{gb}$  в полную деформацию  $\varepsilon_t$  сильно зависит от напряжения<sup>1</sup>. Джарофало [92] и Джифкинс [7] обобщили многие ранние результаты. Позднее были опубликованы результаты исследований на

<sup>1</sup>  $\varepsilon_{gb}$  — пластическая деформация образца, обусловленная проскальзыванием по границам зерен;  $\varepsilon_t$  — полная деформация.

Al [93, 94], на сплавах Pb — Tl [96] и нержавеющей стали [97]. Совокупность всех этих результатов можно разделить на две группы (фиг. 7.24). Первая группа включает результаты на Al, сплавах Al,  $\beta$ -латуни и Sn. Для этой группы величина  $\lambda$  с ростом напряжения убывает очень резко, указывая на то, что при высоких напряжениях вклад проскальзывания составляет лишь несколько процентов. Для второй группы, которая включает данные, полученные



Фиг. 7.24. Зависимость отношения  $\lambda$  от напряжения для различных металлов и сплавов [92].

на Cu, сплавах Cu—Be и Fe, снижение  $\lambda$  с напряжением происходит почти линейно и намного медленнее. Деление материалов на две указанные группы может определяться рядом факторов. Металлы первой группы обнаруживают более высокую скорость образования субзерен или ячеек по сравнению с металлами второй группы. Несмотря на определенную ограниченность этих результатов, они указывают на тесную связь между проскальзыванием по границам и изменениями субструктурой, происходящими при внутризеренной деформации.

Фазан и др. [98], а также Муллендо и Грант [88] исследовали соотношение между величиной проскальзывания вдоль индивидуальной границы в поликристалле и приведенным напряжением сдвига на этой границе в направлении проскальзывания. В обеих работах было сделано заключение о том, что простая корреляция между этими величинами отсутствует. В сплаве Al — 1% Mg, на-