

УДК 669.5 : 620.186.8

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МИГРАЦИЮ ГРАНИЦ НАКЛОНА $\langle 001 \rangle$ В БИКРИСТАЛЛАХ ОЛОВА

Д. А. Молодов, Б. Б. Страумал, Л. С. Швиндлерман

Впервые получены зависимости подвижности индивидуальных границ зерен  $\langle 001 \rangle$  в бикристаллах олова от гидростатического давления. Получены также температурные зависимости подвижности тех же границ. Для шести изученных границ, специальных и неспециальных, определены величины энергии активации, предэкспоненциального фактора в уравнении подвижности, а также значения нового активационного параметра — активационного объема процесса миграции границ.

Обнаружено, что все активационные параметры миграции при изменении угла разориентировки зерен изменяются одинаковым образом, минимумы их соответствуют специальным границам.

Полученные экспериментальные данные обсуждаются с точки зрения различных теоретических моделей миграции.

Из многочисленных аспектов проблемы миграции границ зерен наименее изученным, без сомнения, является механизм этого процесса. До сих пор все известные теоретические построения основывались на результатах исследований зависимости подвижности границ от температуры и в меньшей степени от движущей силы миграции. Существенный вклад в этом смысле может дать введение нового интенсивного параметра — гидростатического давления в систему. Действительно, изучение зависимости скорости движения границ от давления позволяет определить новый активационный параметр процесса миграции — величину активационного объема  $V^*$ , представляющего собой разность объемов системы в основном и активированном состояниях. При исследовании подвижности одиночных границ определенного типа появляется возможность определения ориентационной зависимости активационного объема, т. е. определения  $V^*$  для границ различной степени упорядоченности. Измерение этого нового параметра позволит более обоснованно подойти к анализу механизма миграции.

Все сказанное выше фактически определяет план настоящей работы, в которой излагаются результаты измерений подвижности различных границ наклона  $\langle 001 \rangle$  в бикристаллах олова в зависимости от температуры и давления.

### 1. Методика эксперимента

Движение границ чистого наклона с различными углами разориентировки зерен изучалось по методике с постоянной движущей силой процесса миграции  $\Delta F = \sigma \Omega / a$ , где  $\sigma$  — поверхностная энергия границы зерен,  $\Omega$  — атомный объем,  $a$  — ширина исчезающего зерна [1]. Исследовались границы как со специальными разориентировками зерен ( $22.5^\circ$ ,  $28^\circ$ ,  $37^\circ \pm 0.5^\circ$ ; плотность совпадающих узлов  $\Sigma$  равна соответственно 13, 17, 5), так и далекие от ориентаций совпадения ( $25^\circ$ ,  $33.5^\circ$ ,  $41.5 \pm 0.5^\circ$ ). Бикристаллы выращивались из высокочистого олова (99.999%) методом направленной кристаллизации. Ориентировка выращенных образцов проверялась световым методом [1], предварительно образцы травились в смеси  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  в течение 30–50 с. Точность определения отклонения ориентировки  $\pm 0.5^\circ$ . Непосредственно перед отжигами образцы электролитически полировались (25%  $\text{HClO}_4$  с плотностью  $d = 1.48 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ \text{C}$  + 75% этилового

спирта) для повышения качества поверхности и снятия наклепа после электроэрозионной обработки.

Исследования проводились при атмосферном давлении в интервале температур 185°—225 °С и при гидростатических давлениях до 16 кбар при температуре 208 °С. При высоких давлениях отжиги проводились в жидкостной камере с переменной внешней механической поддержкой, в качестве рабочей жидкости использовалось силикоповое масло. Точность поддержания давления  $\pm 0.2$  кбар. При атмосферном давлении образцы отжигались в высокотемпературной камере непосредственно в поле зрения оптического микроскопа. Положение движущихся границ фиксировалось по канавкам термического травления [2], погрешность в определении подвижности границ не превышала 5%. Температура поддерживалась с помощью высокоточного регулятора температуры с точностью  $\pm 1^\circ$ .

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости подвижности исследованных границ. Величина подвижности  $A$  в нашем случае определялась как

$$A = \frac{v}{1/a} = A_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = A_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{PV^*}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $v$  — скорость движения границы,  $A_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $\Delta G$  — свободная энергия активации процесса миграции,  $E$  — энергия актива-

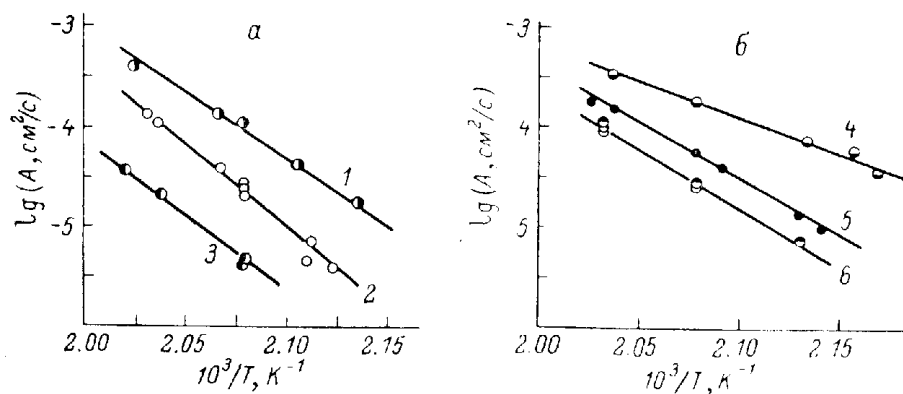


Рис. 1. Температурные зависимости подвижности границ наклона  $\langle 001 \rangle$  в бикристаллах олова.

Углы разориентировок зерен, град: а — 1 — 41.5, 2 — 33.5, 3 — 25; б — 4 — 37, 5 — 22.5, 6 — 28.

ции миграции,  $P$  — давление,  $V^*$  — активационный объем процесса миграции. На рис. 2 и 3 показано изменение энергии активации  $E$  и предэкспоненциального множителя  $A_0$  в зависимости от угла разориентировки зерен  $\varphi$ . Из рис. 4 видно, что гидростатическое давление существенно влияет на подвижность границ, причем степень этого влияния в свою очередь зависит от угла разориентировки (рис. 5). По наклонам прямых  $\lg A - P$  (рис. 4) были рассчитаны активационные объемы миграции границ (рис. 6).

Как видно, полученные ориентационные зависимости существенно немонотонны. Обращает на себя внимание тот факт, что специальным разориентациям отвечают минимумы всех активационных параметров миграции  $E$ ,  $A_0$ ,  $V^*$ . Кроме того, для специальных границ эти параметры возрастают с увеличением поверхностной плотности совпадающих узлов  $\sqrt{\Sigma}$  (рис. 7).

Обнаружено наличие линейной зависимости между  $E$  и  $\lg A$  (рис. 8) — так называемый компенсационный эффект, причем температура компенсации ( $T_k = 236$  °С) с точностью до ошибки эксперимента отвечает температуре плавления олова.

Основой описания миграции границ зерен в настоящее время является теория абсолютных скоростей реакций. Скорость движения границ в этом случае [3] определяется выражением

$$v = bv \frac{\Delta F}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $\nu$  — дебаевская частота, а  $\Delta F$  и  $b$  — движущая сила и смещение границы в результате элементарного акта перехода атомов. Все механизмы миграции принято делить на две большие группы: механизмы единичных переходов, где элементарный акт смещения границы — переход одного атома, и механизмы групповых переходов, где элементарный акт смещения границы определяется

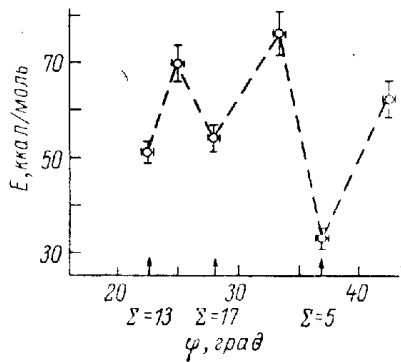


Рис. 2. Энергии активации миграции границ наклона  $\langle 001 \rangle$  в олове.

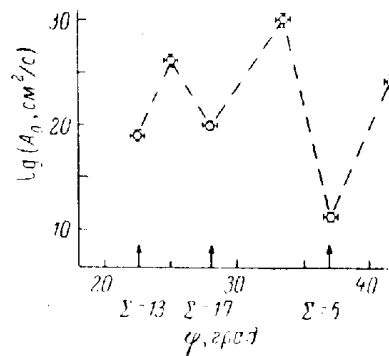


Рис. 3. Предэкспоненциальный множитель уравнения подвижности для границ наклона  $\langle 001 \rangle$  в олове.

переходом нескольких атомов. Основным принципиальным моментом, нерешенным до настоящего времени, является вопрос о том, какой из двух основных механизмов миграции реализуется в действительности, групповой или единичный. Настоящая работа и должна высказать определенное мнение по этому поводу. Особенностью ее, как уже отмечалось, является определение еще одного активационного параметра — активационного объема миграции.

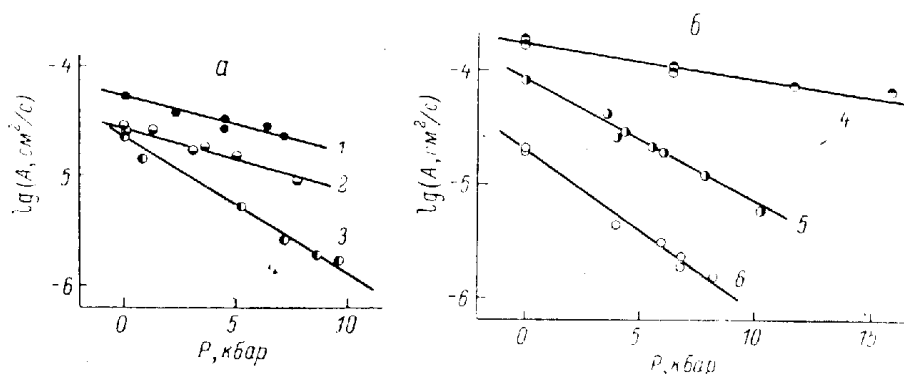


Рис. 4. Зависимости подвижности границ наклона  $\langle 001 \rangle$  от гидростатического давления в бикристаллах олова.

Углы разориентировок зерен, град: а — 1 — 22,5, 2 — 28, 3 — 25; б — 4 — 37, 5 — 41,5, 6 — 33,5.

Для механизма единичных переходов выражение для скорости миграции границы имеет вид

$$v = b\nu \frac{\Delta F}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = b\nu \frac{\Delta F}{kT} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{PV^*}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $b$  — смещение границы в результате перехода одного атома (обычно  $b$  принимается равным параметру решетки), а определяемая в нашем случае подвижность

$$A = b\nu \frac{\sigma\Omega}{kT} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{PV^*}{kT}\right) = A_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{PV^*}{kT}\right). \quad (4)$$

Выбор модели механизма перехода (число которых достаточно велико) определяет значения параметров теории — энергии и энтропии активации, вид предэкспоненциального множителя. В анализе результатов эксперимента мы использовали три модели: чисто диффузионную модель миграции — смещение границы происходит в результате диффузионного перехода атома из зерна в зе-

рно, и две ее разновидности — модель ступенек [4, 5] и дислокационную модель [5].

Если считать, что элементарным актом миграции является диффузионный переход атома из одного зерна в другое, то величину  $\Delta G$  в выражении (3) следует интерпретировать как свободную энергию самодиффузии  $\Delta G_{сд}$ . Тогда, используя литературные данные по самодиффузии олова [6], из выражения (4) можно определить параметры миграции границы  $E=25$  ккал/моль,  $A_0=$

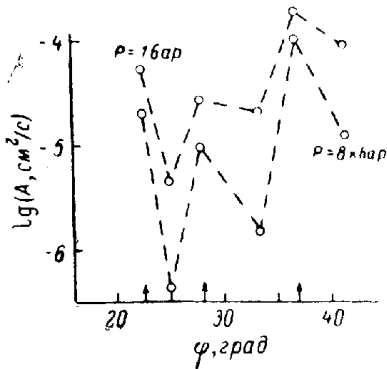


Рис. 5. Подвижность границ наклона  $\langle 001 \rangle$  в олове при атмосферном давлении и 8 кбар.

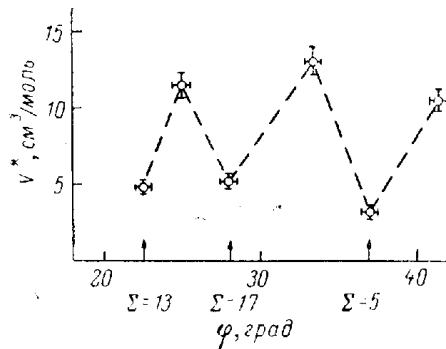


Рис. 6. Активационные объемы миграции границ наклона  $\langle 001 \rangle$  в олове.

$=bv \frac{\sigma\Omega}{kT} e^{\Delta S/k} \approx 10 \text{ см}^2/\text{с}$ . (Если в качестве  $\Delta G$  выбрать не  $\Delta G_{сд}$ , а  $\Delta G_{згсд}$  — свободную энергию зернограничной самодиффузии, хотя в данной модели речь идет о перескоках атомов поперек, а не вдоль границы, то из данных [6]  $D_0 = 6.4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E_{згсд} = 10 \text{ ккал/моль}$  получаем  $E = E_{згсд} = 10 \text{ ккал/моль}$ ,  $A_0 \approx 10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Здесь  $\sigma = 100 \text{ эрг/см}^2$  [7]. В наших экспериментах энергия активации миграции  $E$  менялась в пределах 33—77 ккал/моль, а величина предэкспонен-

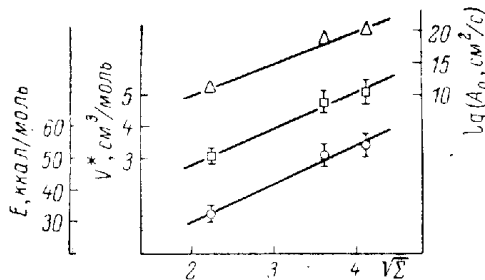


Рис. 7. Зависимости активационных параметров миграции специальных границ наклона  $\langle 001 \rangle$  в олове от поверхностной плотности углов совпадения.

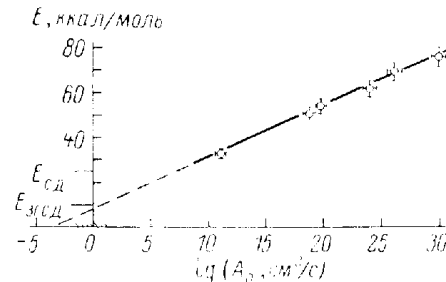


Рис. 8. Зависимость энергии активации миграции от предэкспоненциального множителя в уравнении подвижности для границ наклона  $\langle 001 \rangle$  в олове.

Заштрихована область значений  $A_0$ , отвечающих моделям единичных переходов атомов.

циального множителя  $A_0$  от  $10^{11}$  до  $10^{30} \text{ см}^2/\text{с}$ . Что же касается активационного объема  $V^*$ , то, вероятно, в данном случае в качестве этой величины естественно выбрать активационный объем самодиффузии  $V_{сд}^*$ ; для олова значение этой величины равно  $5.3 \text{ см}^3/\text{моль}$  [8]. Таким образом, для специальных границ экспериментальные значения активационного объема  $V^* = 3.1 \div 5.1 \text{ см}^3/\text{моль}$  близки к теоретической величине, если за нее принять активационный объем объемной самодиффузии, а для неспециальных границ  $V^* = 10.3 \div 12.9 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что существенно превышает значение  $V_{сд}^*$ .

Рассмотрим ступенчатый механизм миграции границы [4, 5]. Согласно этому механизму, граница движется за счет присоединения атомов к ступенькам, образованным обрывающимися на поверхностях зерен плотноупакованными плоскостями. По детально разработанной модели Гляйтера [4] скорость миграции границы

$$v = vb \frac{\Delta F}{kT} \psi \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right). \quad (5)$$

Здесь свободная энергия активации является суммой членов, описывающих переход атома из одного зерна в другое, а  $\psi$  записывается в виде

$$\psi = \frac{b}{\lambda} \left[ 1 + \frac{b}{\lambda} \left( \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} \right) \right]^{-1},$$

где  $\lambda$  — ширина границы,  $f_1$  и  $f_2$  — число ступенек на единицу площади обеих внутренних поверхностях границы зерен. Другое выражение, описывающее скорость границы, движущейся по ступенчатому механизму [5], выглядит следующим образом

$$v = d^2 \nu l_s \frac{\Delta F}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (6)$$

где  $d$  — диаметр атома,  $l_s$  — длина ступеньки на единицу площади границы. Если считать  $\Delta G$  в выражениях (5) и (6) свободной энергией активации диффузии, то, принимая значение энтропии активации максимальным и равным энтропии плавления  $\Delta S = 2k$ , получаем из (5) при  $\psi_{\max} = 1$   $A_0 = 3 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с, а из (6) при  $d = 10^{-8}$  см,  $l_s = 10^6$  см/см<sup>2</sup>  $A_0 = 2 \cdot 10^{-1}$  см<sup>2</sup>/с.

Дислокационный механизм миграции границы зерен в качестве элементарного акта предполагает перемещение зернограницных дислокаций. Скорость движения границы при этом определяется как [5]

$$v = d \rho h \nu \alpha \frac{\Delta F}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (7)$$

где  $\rho$  — плотность дислокаций,  $h$  — высота ступенек в ядре дислокации,  $\alpha = d/b \sin \varphi$ ,  $\mathbf{b}$  — вектор Бюргера зернограницных дислокаций,  $\varphi$  — угол между направлением вектора Бюргера и плоскостью границы. Принимая, как и выше, энтропию процесса максимальной и равной  $\Delta S = 2k$ , для предэкспоненты подвижности получаем  $A_0 = 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с (при  $h = d = 10^{-8}$  см,  $\rho = 10^6$  см<sup>-1</sup>,  $\alpha = 10$ ).

Таким образом, из приведенного анализа можно сделать следующие предварительные выводы. Во-первых, величина энергии активации миграции намного выше, чем энергия активации объемной самодиффузии (не говоря уже о зернограницной). Во-вторых, активационный объем миграции специальных границ близок к активационному объему объемной самодиффузии, а для неспециальных границ существенно превосходит это значение. И, наконец, величина предэкспоненциального множителя в наших экспериментах намного порядков превышает теоретически возможное значение. (Для иллюстрации на рис. 4 отмечены теоретические значения параметров миграции границ, полученные из рассмотренных моделей единичных переходов). По-видимому, модели единичных переходов не в состоянии объяснить экспериментально получаемые значения параметров миграции.

Обратимся к групповым механизмам миграции границ. В классической модели групповых переходов Мотта [9] предполагается, что элементарный акт миграции границы состоит в плавлении группы из  $n$  атомов в кристалле с одной стороны границы и кристаллизации ее в соседнем кристалле. Такая детализация сразу позволяет получить значения энергии активации, энтропии активации, активационного объема миграции

$$\left. \begin{aligned} E &= nE_1 = nL_m, \\ \Delta S &= n\Delta S_1 = \frac{nL_m}{T_m}, \\ V^* &= n\Delta V_m. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где  $n$  — число атомов, участвующих в переходе;  $L_m$  — скрытая теплота плавления;  $T_m$  — температура плавления;  $\Delta V_m$  — изменение объема в процессе плавления. Уравнение подвижности границы при этом запишется в виде

$$v = n^2 b \nu \frac{\Delta F}{kT} e^{\frac{nL_m}{kT_m e}} e^{-\frac{nL_m}{kT}} e^{-\frac{Pn\Delta V_m}{kT}}. \quad (9)$$

(Множитель  $n^2$  возникает вследствие того, что при элементарном акте перехода числу атомов в группе пропорционально не только смещение границы, но и

φ, град	Модель Мотта [9]				Модель, предложенная в данной работе		
	$n_E = \frac{E}{L_m}$	$n_{\Delta S} = \frac{\Delta S T_m}{L_m}$	$n_{V^*} = \frac{V^*}{\Delta V_m}$	$\Delta V = \frac{V^*}{n_E}$	$n_E = \frac{E\lambda}{\sigma_0 \Omega}$	$n_{\Delta S} = \frac{\ln A_0 \lambda k T_k}{\sigma_0 \Omega}$	$\Delta V = \frac{V^*}{n_E}$
Σ=13; 22.5	31	27	10	0.15	20	17	0.24
25	41	37	25	0.28	28	24	0.41
Σ=17; 28	32	29	11	0.16	21	18	0.24
33.5	45	43	28	0.29	31	28	0.42
Σ=5; 37	20	17	7	0.16	13	10	0.24
41.5	37	35	22	0.28	25	22	0.42

величина движущей силы). Как видно, из уравнения Мотта следует так называемый компенсационный эффект — линейная зависимость между энергией активации миграции и логарифма предэкспоненциального множителя (если пренебречь величиной  $\ln(n^2 b v \frac{\Delta F}{kT})$ , причем угол наклона прямой —  $kT_m$ . Из рис. 4 видно, что такая зависимость действительно наблюдается в эксперименте, причем полученная температура компенсации ( $T_k = 236^\circ\text{C}$ ) практически совпадает с температурой плавления олова  $T_m = 232^\circ\text{C}$ .

По соотношениям (9), используя экспериментальные значения параметров миграции и справочные данные по  $L_m$ ,  $T_m$ ,  $V\Delta_m$ , можно вычислить значения  $n$ . Результаты этих расчетов сведены в таблицу ( $L_m = 1.69$  ккал/моль [6],  $\Delta V_m = 0.46$  см<sup>3</sup>/моль [10]). Видно, что значения  $n$ , полученные из энтропии и энергии активации, хорошо согласуются между собой, значения же  $n = V^*/\Delta V_m$  отличаются от них довольно существенно. Здесь следует отметить, что модель Мотта построена в предположении, что переход атомов из зерна в зерно происходит путем плавления и критерием здесь, вероятно, должна быть величина активационного объема миграции  $V^*$ , другими словами, отношение  $\Delta V = V^*/n_E$  ( $n_E$  — число атомов в группе, полученное расчетом по энергии активации, должно совпадать с  $\Delta V_m = 0.46$  см<sup>3</sup>/моль. В нашем же случае значения  $\Delta V = V^*/n_E$  значительно отличаются от  $\Delta V_m$ ).

В этом, на наш взгляд, основной недостаток модели Мотта. Предположение о плавлении группы атомов, естественное для модели жидкой границы, не согласуется с современными представлениями о структуре границ зерен. Ниже полученные нами экспериментальные результаты обсуждаются на основе иной модели групповых переходов.

Предполагается, что граница движется путем перехода некоторого структурного элемента (группы из  $n$  атомов) из одного зерна в границу и перехода такого же структурного элемента из границы в другое зерно. Локальное уширение границы — увеличение числа атомов в ней на  $n$  — и есть свободная энергия активации элементарного акта миграции. Подобная детализация, так же как и в модели Мотта, позволяет определить активационные параметры миграции

$$\left. \begin{aligned} \Delta G &= \frac{n\sigma\Omega}{\lambda}, \\ E &= \frac{n\sigma_0\Omega}{\lambda}, \\ \Delta S &= - \frac{n \frac{\partial\sigma}{\partial T} \Omega}{\lambda}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где  $\sigma_0$  — поверхностное натяжение границы  $\sigma$  при 0 К,  $\lambda$  — ширина границы. Температурную зависимость поверхностного натяжения представим в виде

$$\sigma = \sigma_0 (1 - \alpha T + \beta T^2 - \dots). \quad (11)$$

Из этой модели также следует компенсационный эффект, если в разложении (11) ограничиться линейным членом. Угол наклона прямой в этом случае будет равен  $k/\alpha$ , и, таким образом,  $1/\alpha = T_k$ . Для определения  $\sigma_0$  мы воспользовались разложением (11)<sup>1</sup> и экспериментальными измерениями поверхностного натяжения границ зерен в олове  $\sigma_{220^\circ\text{C}} = 100 \text{ эрг/см}^2$  [7],  $\sigma_{160^\circ\text{C}} = 160 \text{ эрг/см}^2$  [11], откуда  $\sigma_0 = 658 \text{ эрг/см}^2$ .

Отсюда получаем вполне разумное значение  $\partial\sigma/\partial T \simeq -1 \text{ эрг/см}^2\text{град}$ .

Из соотношений (10), используя экспериментальные значения  $E$  и  $A_0$ , можно определить количество атомов в элементарной группе (см. таблицу). Как видно, расчет из независимых параметров, какими являются энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении подвижности, дает близкие между собой значения  $n$ . При помощи полученных значений  $n$  легко определить изменение атомного объема при переходе из кристалла в границу  $\Delta V = V^*/n$  (см. таблицу). Примечательно, что для всех специальных границ величины  $\Delta V$  одинаковы —  $0.24 \text{ см}^3/\text{моль}^2$  и отличаются почти в два раза от  $\Delta V$  неспециальных границ —  $0.41-0.42 \text{ см}^3/\text{моль}^2$ , что убедительно доказывает родство в структурном смысле всех границ, отвечающих специальным разориентировкам, и отличие их структуры от структуры обычных границ.

Основной вывод, который мы хотели бы сделать из данной работы, состоит в том, что полученные результаты нельзя объяснить на основе представлений о единичных механизмах переходов атомов при движении границы зерен. Существенно, что этот вывод основывается не только на измерении энергии активации и предэкспоненциального множителя, но и активационного объема миграции.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Аристов В. Ю., Копецкий Ч. В., Молодов Д. А., Швиндлерман Л. С. ФТТ, 1980, т. 22, в. 11, с. 3247—3253.
- [2] Аристов В. Ю. Автореф. канд. дис. М., Моск. инст. стали и сплавов, 1978, 23 с.
- [3] Бурке Дж. Е., Тарнбалл Д. В кн.: Успехи физики металлов. Сб. статей, т. I, М.: Металлургиздат, 1956, с. 368—456.
- [4] Gleiter H. Acta Met., 1969, vol. 17, N. 7, p. 853—862.
- [5] Smith D. A., Rae C. M. F. Metall. Sci., vol. 13, № 3—4, p. 101—107.
- [6] Смитлз К. Дж. Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
- [7] Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат, 1960. 322 с.
- [8] De Vries K. L., Baker G. S., Gibbs P. Bull. Am. Phys. Soc., 1961, vol. 6, № 2, p. 164—164.
- [9] Mott N. F. Proc. Phys. Soc., 1948, vol. 60, par 4, № 340, p. 391—394.
- [10] Таблицы физических величин. Справочник под ред. акад. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
- [11] Butler J. N., Bloom B. H. Surf. Sci., 1966, vol. 4, № 1, p. 1—17.

Институт физики твердого тела АН СССР  
Черноголовка  
Московская область  
Ногинский район

Поступило в Редакцию  
4 мая 1983 г.  
В окончательной редакции  
15 ноября 1983 г.

<sup>1</sup> Как оказалось, квадратичный член разложения (11)  $\beta T^2$  даже при температуре плавления составляет  $\sim 0.2 \alpha T$ , что оправдывает пренебрежение им при анализе компенсационного эффекта.

<sup>2</sup> Этот факт дополнительно иллюстрируется рис. 8, где видно, что  $E$ ,  $\lg A_0$  и  $V^*$  для специальных границ возрастают одинаково с увеличением поверхностной плотности совпадающих узлов  $\sqrt{\Sigma}$ .