

УДК 669.017.548

**ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ГРАНИЦ НАКЛОНА [001]
В ОЛОВЕ В ОКРЕСТНОСТИ ПЕРЕХОДА
СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ $\Sigma 17$
В ГРАНИЦЫ ОБЩЕГО ТИПА**

Е. Л. Максимова, Б. Б. Страумал, Л. С. Швиндлерман

По форме тройных стыков «специальная граница зерен» — «границы зерен общего типа» изучены температурные зависимости отношения поверхностных натяжений $\sigma_{сл}/\sigma_{о.т}$ этих границ. Исследования проведены для границ наклона [001] в олове в интервале углов разориентации $\varphi = 25.5 \div 30^\circ$ при температурах от $0.85 T_{пл}$ до $T_{пл}$. Показано, что на температурных зависимостях $\sigma_{сл}(T)$ границ с углами разориентации $26.5 \div 29.5^\circ$ наблюдаются изломы, связанные с превращением этих специальных границ $\Sigma 17$ в границы общего типа $\Sigma 1$ при росте температуры. Изучена также ориентационная зависимость поверхностного натяжения границ с $\varphi = 26.5 \div 29.5^\circ$ при $T \approx 0.97 T_{пл}$ по форме канавки термического травления в месте выхода границы на внешнюю поверхность. Измерены ориентационные зависимости подвижности границ с $\varphi = 26 \div 29.5^\circ$ при шести температурах в интервале $0.94 \div 0.98 T_{пл}$. Полученные данные позволили построить линию превращения $\Sigma 17 \rightarrow \Sigma 1$ в координатах «температура» — «угол разориентации». Форма этой линии хорошо описывается на основе представлений о дислокационном строении специальных границ зерен.

Целью данной работы было подробное изучение термодинамических свойств одной из специальных границ ($\Sigma 17$ в олове) при углах разориентации и температурах, где можно было ожидать фазового превращения «специальная граница — граница общего типа» [1, 2].

1. Методика эксперимента

Границы зерен с углами φ , близкими к специальным, могут в принципе существовать в разных структурных модификациях (см. раздел 3 данной статьи). Если температурные зависимости термодинамических характеристик границы для этих модификаций пересекаются ниже температуры плавления, то происходит превращение границы со специальной структурой в границу общего типа. При фазовом переходе I рода на таких зависимостях (например, поверхностного натяжения $\sigma(T)$) должен наблюдаться излом, а при переходе II рода — перегиб.

Мы изучили температурную зависимость отношения поверхностного натяжения σ_1 границ наклона с углами разориентации $25.5 \div 30^\circ$ вблизи от специального угла 28.07° ($\Sigma 17$) к поверхностному натяжению $\sigma_{о.т}$ границ общего типа с углами разориентации $30 \div 32^\circ$, лежащими за пределами области существования специальных границ $\Sigma 17$ [1]. Это отношение определялось по форме тройного стыка, состоящего из одной специальной границы и двух одинаковых границ общего типа (рис. 1). Угол разориентации границ общего типа определялся при этом из условия для границ [001] $\varphi_2 = \varphi_3 = (90^\circ - \varphi_1)/2$. Образцы с тройными стыками выращивались методом направленной кристаллизации в атмосфере аргона ОСЧ в лодочке из особо чистого графита из олова с номинальным содержанием примесей менее 10^{-4} ат.%. Схема трикристалла с тройным стыком показана на рис. 2, а. После выращивания из трикристалла вырезался обра-

зец с тройным стыком (рис. 2, б), который после химической полировки в растворе HNO_3 —40 % HF помещался в высокотемпературную приставку к оптическому микроскопу. Отжижки проводились в атмосфере аргона ОСЧ, температура поддерживалась с точностью $\pm 0.3^\circ$. При последовательных отжигах тройной стык смещался, как показано на рис. 2, б. Поскольку

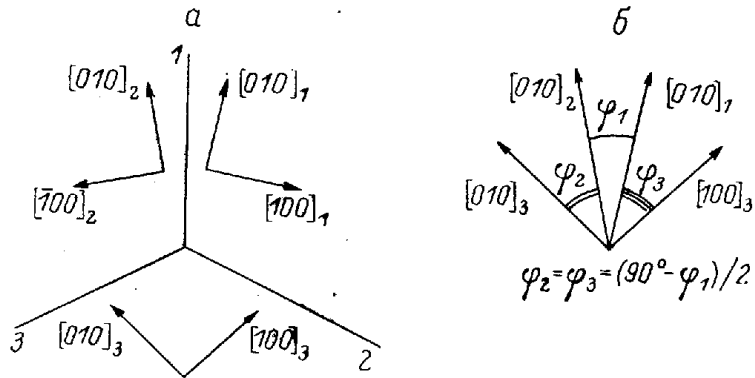


Рис. 1. Кристаллография тройных стыков, состоящих из границ наклона $[001]$, на которых изучались температурные зависимости относительного поверхностного натяжения $\sigma_1/\sigma_{o.t.}$.

Стыки состоят из одной специальной границы (1 — угол разориентации φ_1) и двух одинаковых границ общего типа (2 и 3, $\varphi_2 = \varphi_3 = (90^\circ - \varphi_1)/2$). Специальная граница изображена проходящей по плоскости (100) решетки совпадающих узлов $\Sigma 17$.

$\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_{o.t.}$, то специальная граница с $\sigma_1 = \sigma_{сн}$ все время оставалась плоской. Угол при вершине тройного стыка измерялся с помощью окуляр-микрометра. Определялись величины h и l (рис. 2, б). При этом $\sigma_{сн}/\sigma_{o.t.} = \sigma_1/\sigma_2 = \sigma_1/\sigma_3 = 2 \cos [\arctg (l/2h)]$. Увеличение было подобрано таким образом, что измерения h и l проводились вблизи от стыка, где границы

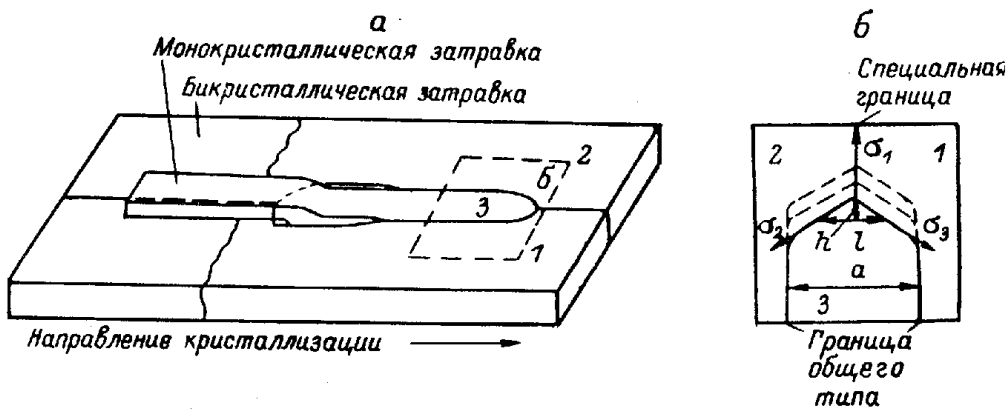


Рис. 2. Образцы с тройными стыками.

а — схема выращивания трикристалла, б — последовательные положения стыка при измерении температурных зависимостей $\sigma_1/\sigma_{o.t.}$. Измеряются величины h и l . $a = \text{const}$.

с σ_2 и σ_3 уже были прямолинейными, отношение l/a не превышало 0.1. Как показано в [3], форма движущегося тройного стыка остается равновесной, т. е. определяется значениями σ_1 , σ_2 и σ_3 , если скорость перемещения тройного стыка лимитируется подвижностью границ зерен, а не подвижностью стыка. На рис. 3 показано, что уменьшение скорости движения границ общего типа в стыке целиком определяется снижением движущей силы, действующей на эти границы, от $2\sigma_{o.t.}/2a$ до $(2\sigma_{o.t.} - \sigma_1)/2a$. Таким образом, мы измеряем равновесное значение угла при вершине тройного стыка.

Геометрия изученных тройных стыков такова, что при изменении угла разориентации специальной границы φ_1 меняются и углы разориентации границ общего типа $\varphi_2 = \varphi_3$. Следовательно, мы не можем построить ориентационные зависимости $\sigma_{сн}(\varphi)$, поскольку нам, вообще говоря, не

известно, как меняется величина $\sigma_{0,t}$. Поэтому ориентационную зависимость поверхностного натяжения границ наклона с $\varphi = 26.5 \div 29.5^\circ$ (при температуре $0.97 T_{пл}$) мы определяли с помощью канавок термического травления. Отжиг для образования канавок проводился в вакууме 10^{-3} Тор в течение 770 часов. Профиль канавок термического травления определяется с помощью микроинтерферометра с лазерным источником света в 200—300 точках на каждом образце, что позволяло повысить точность измерения $\sigma_{сп}/\sigma_{пов}$.

Как отмечалось в [1], специальные границы отличаются от границ общего типа не только структурой, но и свойствами. Поэтому мы изучили

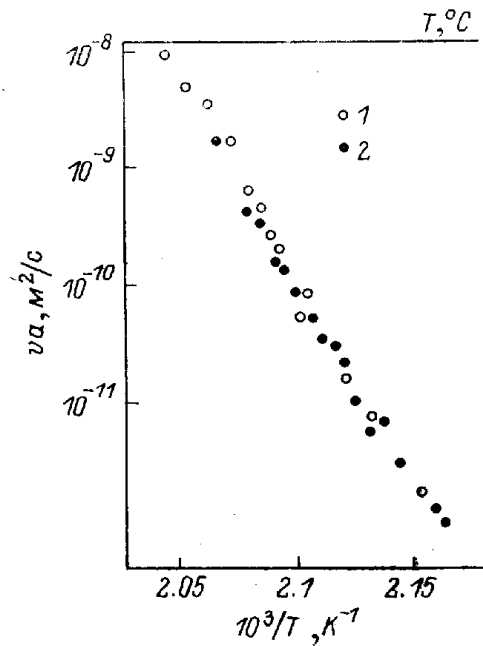


Рис. 3. Температурные зависимости скорости миграции границы общего типа (1) (границы 2 или 3 на рис. 2) и тройного стыка 2.

Скорости приведены к одинаковой движущей силе. Скорость движения тройного стыка определяется подвижностью границ зерен общего типа и не лимитируется собственной подвижностью стыка.

ориентационные зависимости подвижности границ с $\varphi = 26 \div 29.5^\circ$ при различных температурах. Подвижность границ определялась при постоянной движущей силе миграции.

2. Результаты

Нами были изучены температурные зависимости $\sigma_1/\sigma_{0,t}$ для десяти границ наклона [001] в олове с углами разориентации от 25.5 до 30° при температурах от $0.85 T_{пл}$ до $T_{пл}$. На рис. 4 показаны полученные температурные зависимости отношения $\sigma_1/\sigma_{0,t}$. Эти зависимости расположены на рисунке по мере увеличения угла разориентации φ . Первые две температурные зависимости имеют вид почти идеальных прямых, причем отношение $\sigma_1/\sigma_{0,t}$ близко к единице. Это означает, что в данном интервале температур границы с углами разориентации 25.5° и 26° являются границами общего типа. На следующих семи кривых наблюдаются характерные особенности: начиная с некоторой температуры отношение $\sigma_1/\sigma_{0,t}$ растет, достигает максимума при T_c , а затем падает. Форма этих максимумов такова, что можно говорить об изломах (а не перегибах) на температурных зависимостях $\sigma_1/\sigma_{0,t}$. Температура T_c увеличивается с ростом φ , достигает максимума при $\varphi = 28.3^\circ$, близком к $\varphi = 28.07^\circ$ для $\Sigma 17$, а затем снова падает. На последней температурной зависимости $\sigma_1/\sigma_{0,t}$ для границы с $\varphi = 30^\circ$ опять не наблюдается никаких особенностей. Положение изломов на температурных зависимостях $\sigma_1/\sigma_{0,t}$ не зависит от: движущей силы перемещения стыка (рис. 5, а); последовательности съемки температурных зависимостей (при повышении или понижении температуры) (рис. 5, б); углов разориентации границ общего типа в стыке (рис. 5, в).

Таким образом, положение T_c изломов на температурных зависимостях $\sigma_1/\sigma_{0,t}$ определяется только углом разориентации специальных границ с σ_1 и не зависит (в пределах точности эксперимента и в изученном интервале параметров) от других термодинамических, геометрических и кинетических факторов. Наличие изломов на температурных зависимостях $\sigma_1/\sigma_{0,t}$ означает, по нашему мнению, что при температурах T_c происходит превращение специальной границы $\Sigma 17$ в границу общего типа. Вид кривых на рис. 4 хорошо согласуется со схемой для фазового перехода первого рода. На рис. 6 приведена зависимость температуры излома T_c от

угла разориентации границ зерен. Тонкими вертикальными линиями отмечен интервал температур, в котором данная граница «вела себя» как граница общего типа. Таким образом, построена линия, отделяющая область существования специальных границ $\Sigma 17$ от границ общего типа. Эта линия имеет форму почти симметричного колокола, вершина которого лежит при $\varphi = 28.3^\circ$ и при температуре $215 \pm 2^\circ \text{C}$ ($0.97 T_{\text{пл}}$).

Мы изучили также ориентационную зависимость поверхностного натяжения границ σ_1 при температуре $T_1 = 213 \pm 2^\circ \text{C}$, лежащей чуть ниже вершины «колокола» (рис. 6), по форме канавок термического травления.

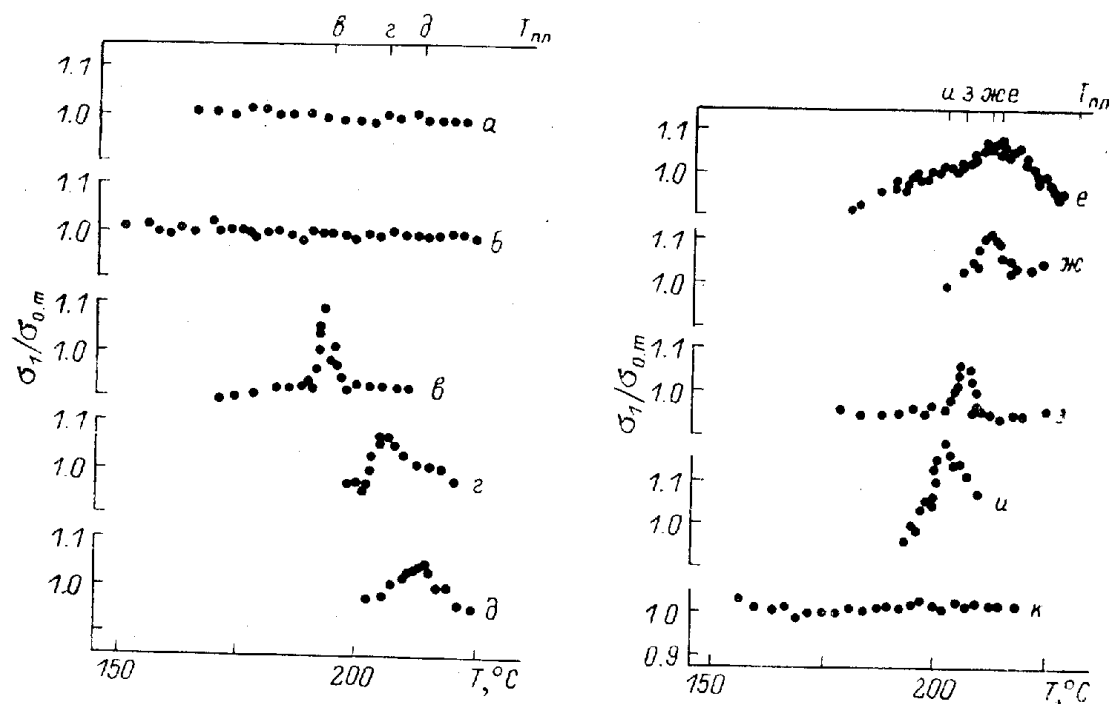


Рис. 4. Температурные зависимости отношений поверхностного натяжения σ_1 специальных границ к поверхностному натяжению границ общего типа $\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_{0,т}$. Углы разориентации, град: а — 25.5, б — 26.0, в — 26.5, г — 27.0, д — 27.7, е — 28.2, ж — 28.5, з — 29.0, и — 29.5, к — 30.0.

Эта зависимость приведена на рис. 7. Она имеет вид почти горизонтальной прямой с двумя «выпадающими» вниз точками. Из фазовой диаграммы на рис. 6 видно, что эти две точки как раз попадают в область существования специальной границы $\Sigma 17$. Таким образом, поверхностное натяжение $\sigma_{\Sigma 17}$ специальных границ $\Sigma 17$ ниже поверхностного натяжения границ общего типа $\sigma_{0,т}$ при данной температуре. Величина $\sigma_{0,т}$ почти не зависит в пределах ошибки измерений от угла разориентации φ . Если изломы на температурных зависимостях поверхностного натяжения $\sigma_1/\sigma_{0,т}$ действительно связаны с превращением специальных границ $\Sigma 17$ в границы общего типа, то при этом переходе должны исчезать и специальные свойства границ. Например, должно исчезнуть существенное отличие подвижностей специальных границ от подвижности границ общего типа. Поэтому нами были измерены ориентационные зависимости приведенной скорости миграции va границ с углами разориентации $\varphi = 26^\circ - 29.5^\circ$ при различных температурах (рис. 6 и 8). На рис. 8 показаны зависимости va от угла разориентации φ . На этих ориентационных зависимостях наблюдаются скачки приведенной скорости, причем области существования специальных границ $\Sigma 17$ приведенная скорость границ выше, чем за ее пределами. Положение скачков приведенной скорости не зависит от движущей силы процесса миграции a .

Таким образом, ориентационные зависимости поверхностного натяжения границ, измеренные по канавке термического травления, и ориентационные зависимости скорости миграции границ при различных температурах хорошо согласуются с фазовой диаграммой на рис. 6.

3. Обсуждение результатов

Полученные нами результаты по изучению температурных и ориентационных зависимостей поверхностного натяжения и скорости миграции границ наклона [001] в олове вблизи разориентации $\Sigma 17$ свидетельствуют, по нашему мнению, о фазовом превращении специальных границ $\Sigma 17$ в границы общего типа. При этом вид температурных зависимостей поверхностного натяжения σ_1 позволяет считать, что это превращение I рода. Границы, лежащие подле разориентации совпадения, обладают более низкой энергией по сравнению с границами общего типа

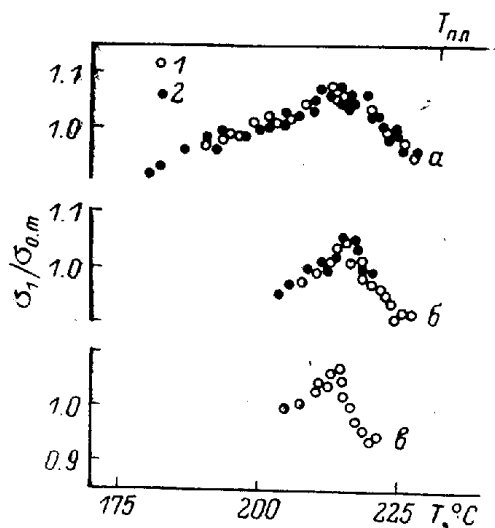


Рис. 5.

a — температурная зависимость $\sigma_1/\sigma_{0,m}$ (рис. 4) для $\varphi=28.2^\circ$ при разной движущей силе: $a_1/a_2=2.2$. *б* — температурная зависимость $\sigma_1/\sigma_{0,m}$, измеренная при последовательном повышении (1) и последовательном снижении температуры (2) для $\varphi=28.2^\circ$ плоскость (120) РСУ. *в* — то же, что и на рис. 7, *б*, при $\varphi_2 \neq \varphi_3$, $\varphi_2=23^\circ$, $\varphi_3=39^\circ$.

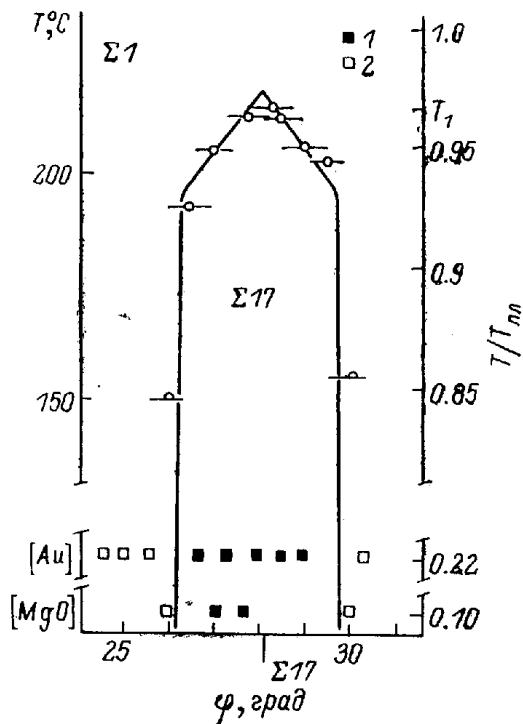


Рис. 6. Линия фазового равновесия специальных границ $\Sigma 17$ и границ общего типа $\Sigma 1$ в олове, построенная по температурам T_c (рис. 6).

В нижней части рисунка приведены литературные данные по изучению структуры специальных границ кручения $\Sigma 17$ в золоте при $T/T_{пл}=0.2$ [4] и в окиси магния при $T/T_{пл}=0.1$ [8]. 1 — наблюдается сетка вторичных ЗГД; 2 — наблюдается дифракция на первичных ЗГД.

[6], а свойства (подвижность [7, 8], параметры пограничной диффузии [9, 10], механические характеристики [11]) резко отличаются от свойства границ общего типа.

Строение специальных границ зерен отличается от структуры границ общего типа: они состоят из участков специальной границы со структурой $\varphi=\varphi_c$, разделенных зернограницными дислокациями. При некотором значении угла разориентации φ , близком к специальному

$$\varphi = \varphi_c + \Delta\varphi,$$

могут реализоваться в принципе две различные структуры границы: из первичных дислокаций с периодом d_1

$$d_1 = d_1(\varphi = \varphi_c + \Delta\varphi) = b_p/[2 \sin(\varphi/2)]$$

или из участков специальной границы с периодичностью

$$d_{1c} = d_1(\varphi_c) = b_p/[2 \sin(\varphi_c/2)],$$

разделенных вторичными зернограницными дислокациями (ВЗГД) с периодом

$$d_2 = d_2(\Delta\varphi) = b_{\Sigma}/[2 \sin(\Delta\varphi/2)],$$

здесь b_p — решеточный вектор Бюргерса, а $b_\Sigma = b_p / \sqrt{\Sigma}$ — вектор Бюргерса ВЗГД. Реализуется, вероятно, та из двух структур, свободная энергия которой ниже. При увеличении $\Delta\phi$ энергия стенки вторичных дислокаций возрастает, и при определенном $\Delta\phi$ происходит смена типов структуры границы. Такое изменение структуры должно, по нашему мнению, иметь характер фазового перехода. Переход «специальная граница — граница общего типа» может наблюдаться и при изменении температуры, так как свободная энергия менее упорядоченных границ общего типа понижается с температурой быстрее, чем свободная энергия специальных границ. Как уже отмечалось, форма температурных зависимостей поверхностного натяжения изученных границ зерен позволит считать, что переход $\Sigma 17$ — $\Sigma 1$ происходит по I роду. Рассмотрим термодинамику такого перехода и на основе представлений

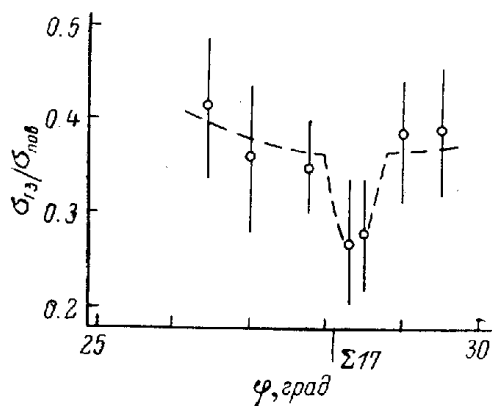


Рис. 7. Ориентационная зависимость поверхностного натяжения границ наклона [001] в олове $\sigma_{гр}$, полученная с помощью измерения угла при вершине капавки термического травления в месте выхода границы зерен на внешнюю поверхность.

$\sigma_{ноб}$ — поверхностное натяжение свободной поверхности (001), $T = 0.97 T_{пл}$.

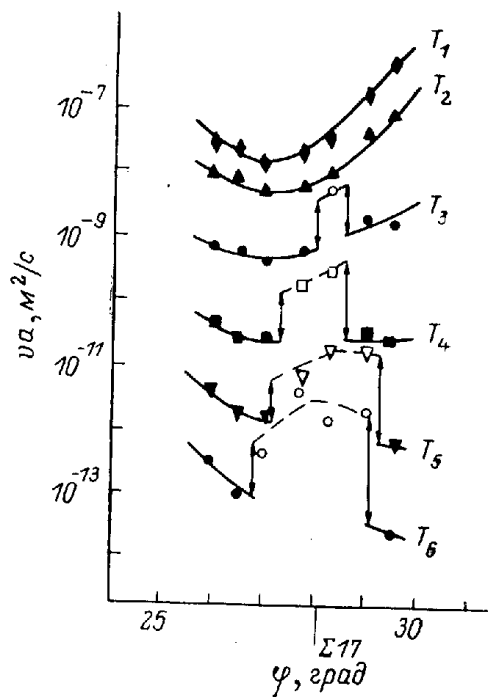


Рис. 8. Ориентационные зависимости приведенной скорости миграции границ наклона [001] в олове с углами разориентации от 26 до 29.5° при различных температурах.

T , °C: 1 — 221, 2 — 219, 3 — 213, 4 — 208, 5 — 204, 6 — 200.

о дислокационной структуре границ построим линию равновесия фаз $\Sigma 17$ и $\Sigma 1$ в координатах T — ϕ .

Рассмотрим равновесие двух зернограничных фаз в однокомпонентной системе. В точке перехода химические потенциалы атомов μ_1^s и μ_2^s в двух фазах равны: $\mu_1^s = \mu_2^s$. Кривая зернограничного фазового равновесия определяется поверхностным аналогом уравнения Клаузиуса—Клапейрона. Если в качестве переменных выбрать σ и T , то

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_l = -\frac{\Delta(\partial\mu^s/\partial T)_\sigma}{\Delta(\partial\mu^s/\partial\sigma)_T},$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_l = \frac{\Delta S^s}{\Delta A}.$$

Таким образом, фазовый переход первого рода в границе сопровождается скачкообразным изменением энтропии ΔS^s и удельной площади ΔA , занимаемой в границе молекулами вещества. Если рассматривать границы с разными углами разориентации ϕ , то тогда равновесная температура фазового перехода изменяется с углом разориентации как

$$\left(\frac{dT}{d\phi}\right)_l = -\frac{\Delta A}{\Delta S^s} \left(\frac{d\sigma}{d\phi}\right).$$

При изменении угла разориентации специальной границы на $\Delta\varphi$ на границе появляется стенка вторичных зернограницных дислокаций с периодом d_2 . Энергия границы наклона возрастает при этом на $\Delta\sigma$

$$\Delta\sigma = \left(\frac{Gb_{\Sigma}}{4\pi(1-\nu)} \right) \sin \Delta\varphi \left(1 + \ln \frac{b_{\Sigma}}{2\pi r_0} - \ln \Delta\varphi \right).$$

Здесь r_0 — радиус обрезания, а G и ν — упругие модули. Тогда,

$$\Delta T = - \frac{\Delta A}{\Delta S^s} \left[\frac{Gb_{\Sigma} \sin \Delta\varphi}{4\pi(1-\nu)} \left(1 + \ln \frac{b_{\Sigma}}{2\pi r_0} - \ln \Delta\varphi \right) \right].$$

На рис. 9 полученная нами зависимость $T_c(\varphi)$ построена в координатах $(\Delta T/\sin \Delta\varphi) - (\ln \Delta\varphi)$. По отсекаемому на оси абсцисс отрезку можно определить величину r_0 : $r_0 \cong 1.9 b_{\Sigma}$. Таким образом, получается, что ширина ядра вторичных зернограницных дислокаций вдвое превышает их вектор Бюргерса. Это согласуется с представлениями о большой ширине ядер зернограницных дислокаций [12]. Угол $\Delta\varphi^*$, при котором происходит слияние

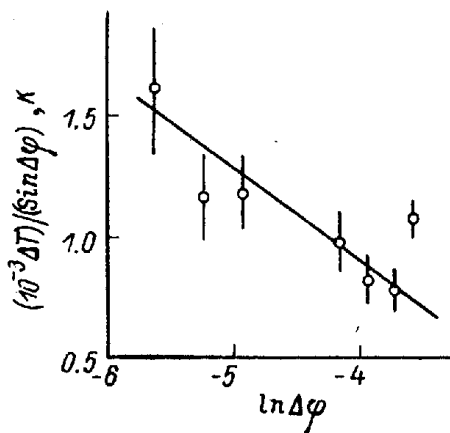


Рис. 9. Соответствие формы линии равновесия $\Sigma 17 - \Sigma 1$ (точки) дислокационной модели для температуры превращения T_c (сплошная линия).

φ — угол разориентации, $\Delta T = 220^\circ C - T_c$.

ядер зернограницных дислокаций, можно оценить из условия: $d_2 = 2r_0$, тогда $\Delta\varphi^* \approx 17^\circ$.

По наклону прямой на рис. 12 можно определить величину $\Delta A/\Delta S^s$. При $G = 18$ ГПа [13], $\nu = 0.330$ [13] и $b_{\Sigma} = a/\sqrt{17} = 7.8$ нм получим $\Delta S^s/\Delta A = 0.04$ Дж/м²К. Значение $\Delta S^s/\Delta A$ можно оценить и из общих термодинамических соображений. $\Delta S = L/T_0$. Для плавления олова $L_m/T_0 = 14$ Дж/моль·К [13]. $\Delta A \cong \Delta V_m V_{\text{моль}}/a = 7 \cdot 10^2$ м²/моль [13]. Получаем $\Delta S^s/\Delta A = 2 \cdot 10^{-2}$ Дж/м²К. Таким образом, значение $\Delta S^s/\Delta A$, полученное в наших экспериментах для перехода $\Sigma 17 - \Sigma 1$, прекрасно согласуется с оценками для типичного «объемного» фазового перехода.

Авторы благодарят С. И. Прокофьева и В. Е. Фрадкова за полезное обсуждение работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Shvindlerman L. S., Straumal B. B. Acta Metal., 1985, vol. 33, № 9, p. 1735—1749.
- [2] Aleshin A. N., Prokofyev S. I., Shvindlerman L. S. Scripta Metall., 1985, vol. 19, № 10, p. 1135—1140.
- [3] Галина А. В., Фрадков В. Е., Швиндлерман Л. С. Препринт ИФТТ АН СССР, Черноголовка, 1985, 10 с.
- [4] Tan T. Y., Sass S. L., Balluffi R. W. Phil. Mag., 1975, vol. 31, № 3, 4, p. 575—585.
- [5] Sun C. P., Balluffi R. W. Phil. Mag., 1982, vol. A46, № 1, p. 49—73.
- [6] Hasson G., Boos J.-Y., Herbenvat I. Surf. Sci., 1972, vol. 31, № 2, p. 115—121.
- [7] Fridman E. M., Kopezky. Ch. V., Shvindlerman L. S. Z. Metallk., 1975, vol. 60, № 9, p. 533—539.
- [8] Molodov D. M., Straumal B. B., Shvindlerman L. S. Scripta Metall., 1984, vol. 18, № 3, p. 207—211.
- [9] Straumal B. B., Klinger L. M., Shvindlerman L. S. Acta Met., 1984, vol. 32, № 9, p. 1355—1364.
- [10] Алешин А. П., Бокштейн Б. С., Петелин А. Л., Швиндлерман Л. С. Металлофизика, 1980, т. 2, № 4, с. 83—89.
- [11] Chou Y. T., Cai B. C., Romig A. D., Lin L. S. Phil. Mag., 1983, vol. A47, № 3, p. 363—368.
- [12] Gleiter H. Scripta Met., 1977, vol. 11, № 6, p. 305—309.
- [13] Свойства элементов. М.; Металлургия, 1985. 672 с.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
24 января 1986 г.
В окончательной редакции
9 апреля 1986 г.