

УДК 669.6 : 669 — 492.3

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАНИЦЫ $\Sigma 17$ В ГРАНИЦУ ОБЩЕГО ТИПА В ОЛОВЕ

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

Изучены температурные зависимости отношения поверхностного натяжения специальной границы $\sigma_{сп}$ к поверхностному натяжению границы общего типа $\sigma_{об.т}$ по форме тройного стыка на границах наклона $[001]$ $\Sigma 17$ в сплавах системы олово-натрий. Особенности на зависимостях $(\sigma_{сп}/\sigma_{об.т})-(T)$, обнаруженные для всех сплавов, интерпретируются как превращение специальных границ в границы общего типа. Результаты эксперимента согласуются с результатами проведенного в работе термодинамического анализа.

В работах [1—3] показано, что для одиночных границ наклона в олове в интервале углов вблизи специальной разориентации $\Sigma 17$ ($\varphi = 28,07^\circ$) наблюдается изменение термодинамических (энергия) и кинетических (подвижность) свойств границы, трактуемое авторами как фазовый переход «специальная граница — граница зерен общего

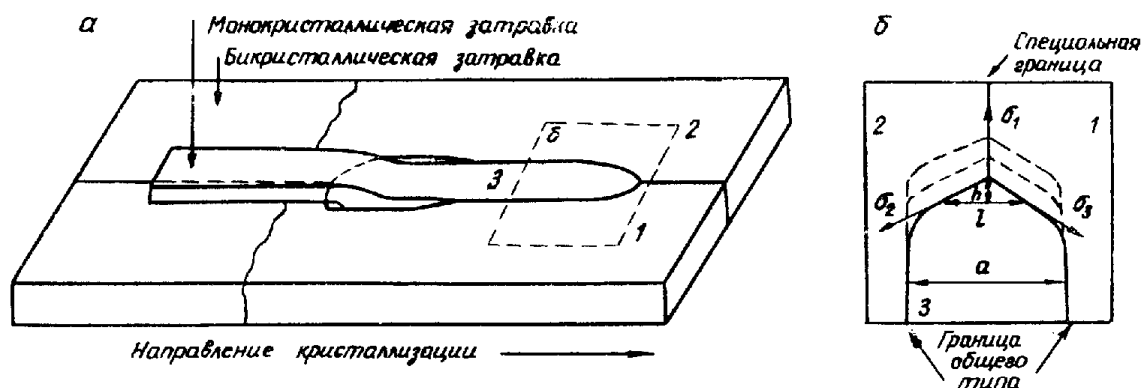


Рис. 1. Образцы с тройными стыками:

а — схема выращивания трикристалла; б — последовательные положения стыка при изменении температурных зависимостей $\sigma_{сп}/\sigma_{об.т}$. Измеряются величины h и l , $a = const$.

типа». Наличие в материале примеси может существенно изменить картину подобного зернограницного фазового перехода.

Цель данной работы — изучение влияния примеси на зернограницный фазовый переход «специальная граница — граница общего типа» на границах наклона $[001]$ в системе олово-натрий.

В качестве примеси к олову, на котором проводили эксперименты в наших предыдущих работах [1, 2], выбран натрий. Натрий растворяется в олове, образуя твердый раствор, до концентрации $\sim 0,48$ вес. % (2,4 ат. %) [4]. Примесь вводили в олово марки ОВЧ—000 номинальной чистотой 99,9999%. Наибольшая концентрация натрия составляла $\sim 1 \cdot 10^{-1}$ ат. %. Остальные сплавы получены методом последовательного разбавления. В сплаве с минимальным содержанием примеси концентрация натрия составляла $1 \cdot 10^{-4}$ %. Содержание натрия в сплавах контролировали масс-спектральным анализом.

Изучали отношение поверхностного натяжения специальной границы $\sigma_{сп}$ к поверхностному натяжению $\sigma_{об.т}$ границ общего типа по форме тройного стыка. Он образован одной границей с углом разориентации $\varphi = 28,3^\circ$ вблизи специального угла $\varphi_c = 28,07^\circ$ ($\Sigma 17$) и двумя границами общего типа с углом φ , определяемым соотношением $\varphi_2 = \varphi_3 = (90 - \varphi_1/2) = 30,9^\circ$ и лежащим вдали от области существования специальной границы $\Sigma 17$.

Образцы с тройными стыками выращивали методом направленной кристаллизации в атмосфере аргона ОСЧ в лодочке из особо чистого графита. Схема трикристалла с тройным стыком показана на рис. 1. После выращивания из трикристалла вырезали образец с тройным стыком (рис. 1б), который после химической полировки в растворе HNO_3 — 40% HF помещали в высокотемпературную приставку к оптическому микро-

скопу. Отжиги проводили в атмосфере аргона, температуру поддерживали с точностью $\pm 0,3^\circ$. При последовательных отжигах тройной стык смещался, как показано на рис. 1б. Поскольку $\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_{o.t.}$, специальная граница с $\sigma_1 = \sigma_{сп}$ все время оставалась плоской. Угол при вершине тройного стыка измеряли с помощью окуляр-микрометра. Определяли величины h и l (см. рис. 1б). При этом $\sigma_{сп}/\sigma_{o.t.} = \sigma_1/\sigma_2 = \sigma_1/\sigma_3 = 2 \cos[\arctg(l/2h)]$. Увеличение было подобрано так, что измерения h и l проводили вблизи от стыка, где границы с σ_2 и σ_3 уже были прямолинейными, отношение l/a не превышало 0,1. В [1] экспериментально показано, что по данной методике измеряется равновесное значение угла при вершине тройного стыка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами изучены температурные зависимости $\sigma_1/\sigma_{o.t.}$ для пяти сплавов системы Sn—Na следующего содержания: $1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; 10^{-2} ; $3 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-1}$ ат. % Na для угла разориентации $\varphi = 28,3^\circ$ при температурах от $0,85 T_{пл}$ до $T_{пл}$.

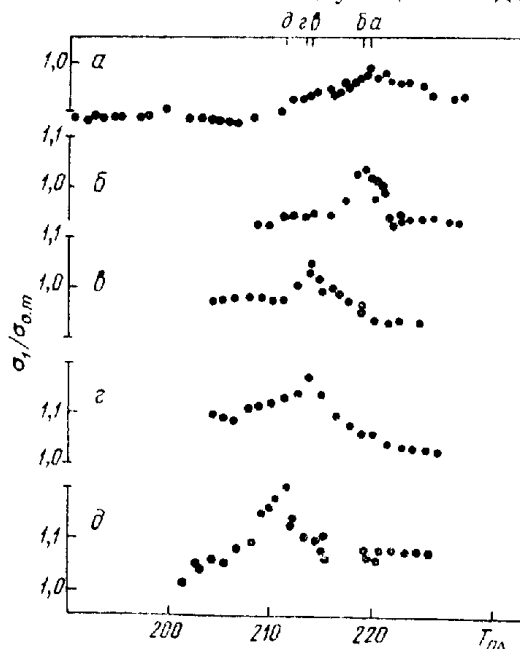


Рис. 2. Температурные зависимости отношения поверхностного натяжения $\sigma_1 = \sigma_{сп}$ специальных границ к поверхностному натяжению границ общего типа $\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_{o.t.}$ для сплавов следующих концентраций:

$a - 1 \cdot 10^{-4}$ ат. % Na; $б - 1 \cdot 10^{-3}$ ат. % Na;
 $в - 1 \cdot 10^{-2}$ ат. % Na; $г - 3 \cdot 10^{-2}$ ат. % Na;
 $д - 1 \cdot 10^{-1}$ ат. % Na.

от углов разориентации границ зерен общего типа в стыке [1]. Таким образом, положение изломов на температурных зависимостях $\sigma_1/\sigma_{o.t.}$ определяется только содержанием примеси и в пределах точности эксперимента не зависит от прочих факторов. Подобные особенности наблюдались нами и ранее на чистом олове [1, 2]. Как видно из рис. 3, с ростом содержания натрия в сплавах T_c падает.

На рис. 4 схематически изображены температурные зависимости поверхностного натяжения специальных границ $\sigma_{сп}$ и границ общего типа $\sigma_{o.t.}$. При этом $(\partial\sigma/\partial T)_{o.t.} > (\partial\sigma/\partial T)_{сп}$, поскольку границы зерен общего типа менее упорядочены и их энтропия выше, чем энтропия специальных границ.

Если температурные зависимости поверхностного натяжения $\sigma_{сп}(T)$ и $\sigma_{o.t.}(T)$ пересекаются ниже температуры плавления, то граница со специальной структурой превращается в границу общего типа. На зависимостях поверхностного натяжения $\sigma(T)$ при фазовом переходе I рода должен наблюдаться излом. Кроме того, энтропия границ в материале с примесью выше, а поверхностное натяжение ниже, чем в чистом

Погрешность определения концентраций при масс-спектральном анализе составляла $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ ат. %. Концентрацию Na в наиболее разбавленном образце полагаем равной $1 \cdot 10^{-4}$ ат. %, исходя из способа его получения последовательным разбавлением с дальнейшей перекристаллизацией в атмосфере Ag.

На рис. 2 приведены температурные зависимости отношения $\sigma_1/\sigma_{o.t.}$. Они расположены в порядке возрастания концентрации Na в сплавах. Вблизи некоторой температуры T_c отношение $\sigma_1/\sigma_{o.t.}$ начинает расти, затем достигает максимума, после чего падает. Температура T_c снижается при переходе от образца к образцу с увеличением концентрации натрия. Положение изломов $\sigma_1/\sigma_{o.t.}$ не зависит от движущей силы перемещения стыка, последовательности съемки температурных зависимостей при повышении и понижении температуры и

том материале. Если поверхностное натяжение границы общего типа уменьшается с увеличением концентрации примеси больше, чем поверхностное натяжение специальной границы, то температура T_{c1} , при которой энергетически выгодной становится структура границы общего типа, уменьшается по сравнению с T_{c2} для чистого материала ($T_{c1} > T_{c2}$, рис. 4).

Форма кривых на рис. 2 позволяет говорить об изломах на зависимостях $\sigma_{сп}/\sigma_{о.т}(T)$. Рис. 3 показывает уменьшение T_c с увеличением концентрации примеси. Все это в совокупности с результатами наших работ [1, 2] позволяет предложить, что при T_c происходит фазовый переход «специальная граница зерен — граница зерен общего типа». Судя

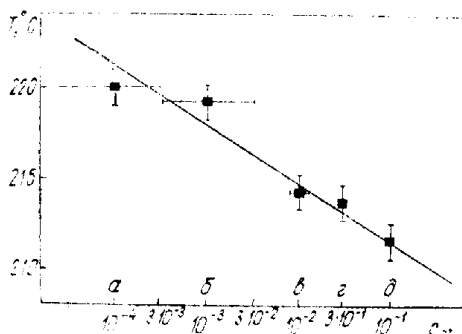


Рис. 3. Зависимость температуры T_c излома на зависимостях $\sigma_{сп}/\sigma_{о.т}$ от логарифма концентрации натрия в изученных сплавах. Обозначения концентраций те же, что на рис. 2.

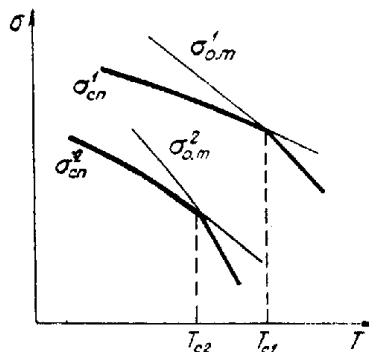


Рис. 4. Схема температурных зависимостей поверхностного натяжения специальных границ $\sigma_{сп}$ и границ общего типа $\sigma_{о.т}$:

$\sigma_{сп}^1, \sigma_{о.т}^1$ — поверхностные натяжения границ в чистом материале; $\sigma_{сп}^2, \sigma_{о.т}^2$ — поверхностные натяжения границ в материале с примесью.

по виду температурных зависимостей поверхностного натяжения, это есть превращение I рода.

В точке зернограницного фазового перехода одновременно сосуществуют две зернограницные и объемная фазы. Адсорбционное уравнение Гиббса для обеих зернограницных фаз — специальной границы и границы общего типа [5]

$$A_{сп}^p d\sigma = -S_{сп}^p dT - N'_{сп} d\mu'_{сп} - N_{сп} d\mu_{сп}; \tag{1}$$

$$A_{о.т}^p d\sigma = -S_{о.т}^p dT - N'_{о.т} d\mu'_{о.т} - N_{о.т} d\mu_{о.т},$$

где A — мольная площадь в зернограницном растворе; S и N — поверхностные избытки энтропии и концентрации соответственно; μ — химический потенциал; σ — поверхностное натяжение; «СП» и «ОТ» означают специальную границу и границу общего типа, величины со штрихом относятся к атомам натрия, без штриха — к атомам олова, со знаком «р» — к растворам в целом.

Полагая объемный раствор идеальным, вследствие условий термодинамического равновесия имеем:

$$d\mu'_{сп} = d\mu'_{о.т} = d\mu'_v = RT d \ln c_v + (R \ln c_v - S'_v) dT; \tag{2}$$

$$d\mu_{сп} = d\mu_{о.т} = d\mu_v = -RT d c_v - (R c_v + S_v) dT.$$

Здесь S'_v и S_v — энтропия на 1 атом Na и Sn в объемном растворе.

Разности величин адсорбций на специальной границе и границе общего типа будем считать малыми; тогда из (1) и (2) получаем

$$dT = RT \frac{N'_{\text{сп}} A_{\text{о.т}}^{\text{п}} - N'_{\text{о.т}} A_{\text{сп}}^{\text{п}}}{S_{\text{о.т}}^{\text{п}} A_{\text{сп}}^{\text{п}} - S_{\text{сп}}^{\text{п}} A_{\text{о.т}}^{\text{п}}} d \ln c - RT \frac{N_{\text{сп}} A_{\text{о.т}}^{\text{п}} - N_{\text{о.т}} A_{\text{сп}}^{\text{п}}}{S_{\text{о.т}}^{\text{п}} A_{\text{сп}}^{\text{п}} - S_{\text{сп}}^{\text{п}} A_{\text{о.т}}^{\text{п}}} dc, \quad (3)$$

где в знаменателе опущены слагаемые, содержащие разности адсорбций на обеих границах. Изменение мольной площади не превышает нескольких процентов, поэтому далее полагаем $A_{\text{от}}^{\text{п}} \approx A_{\text{сп}}^{\text{п}} = A$. Тогда уравнение (3) запишется в виде

$$dT \approx RT \frac{N'_{\text{сп}} - N'_{\text{о.т}}}{S_{\text{о.т}}^{\text{п}} - S_{\text{сп}}^{\text{п}}} d \ln c - RT \frac{N_{\text{сп}} - N_{\text{о.т}}}{S_{\text{о.т}}^{\text{п}} - S_{\text{сп}}^{\text{п}}} dc. \quad (4)$$

Разности поверхностных избытков в числителях и знаменателях выражения (4) совпадают с разностями самих величин зернограничных концентраций и энтропий.

Для чистого вещества $S_{\text{о.т}}^{\text{п}} - S_{\text{сп}}^{\text{п}} = q_{\text{пер}}/T$, где $q_{\text{пер}}$ — теплота зернограничного фазового перехода. Для раствора первая не исчезающая поправка к этой величине линейна по $N'_{\text{сп}}$ и $N'_{\text{о.т}}$; поэтому для адсорбции порядка нескольких процентов этой поправкой можно пренебречь. Рассмотрим некоторые предельные случаи.

1. Оба зернограничных раствора бесконечно разбавлены; тогда $\Gamma_{\text{сп, о.т}} = j_{\text{сп, о.т}} c +$ члены высших порядков по c , где Γ — зернограничная адсорбция, $j_{\text{сп}}, j_{\text{о.т}}$ — постоянные адсорбции. Из (4)

$$\Delta T \approx \frac{RT^2}{q_{\text{пер}}} (j_{\text{сп}} - j_{\text{о.т}} - N_{\text{сп}} + N_{\text{о.т}}) \Delta c.$$

Величину $q_{\text{пер}}$ по порядку величины принимаем равной теплоте плавления олова $q_{\text{пер}} \approx 7,1$ кДж/моль [6].

2. Оба зернограничных раствора насыщены: $N'_{\text{сп}} \approx \text{const}$, $N'_{\text{о.т}} \approx \text{const}$. Учитывая, что при малых концентрациях $|c| \ll |\ln c|$, получаем

$$\Delta T \approx \frac{RT^2}{q_{\text{пер}}} (N'_{\text{сп}} - N'_{\text{о.т}}) \Delta \ln c.$$

Это отвечает экспериментальной зависимости величины $\Delta T(c)$ (см. рис. 2). При этом $N'_{\text{о.т}} - N'_{\text{сп}} \approx 5 \cdot 10^{-3}$, то есть абсолютная разница количества адсорбционных мест в границе общего типа и специальной границе составляет $\sim 0,5\%$ об общего количества мест в границе.

Простейшую термодинамическую модель построим следующим образом: атомам примеси (Na) в границе предоставляется ограниченное число адсорбционных мест, их мольные доли $r_{\text{сп}}$ и $r_{\text{о.т}}$ соответственно. Изменение конфигурационной энтропии, связанное с образованием зернограничных растворов, составит

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{(n_{\text{Sn}} + n_{\text{Na}}) r!}{n_{\text{Na}}! (n_{\text{Sn}} + n_{\text{Na}}) r - n_{\text{Na}}!} \right), \quad (5)$$

где n_i — число атомов соответствующего компонента. Химические потенциалы атомов натрия и олова равны соответственно [7]

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Na}} &= \mu_{\text{Na}}^{\text{ст}}(\sigma, T) + RT \ln \frac{c_{\text{Na}}^r}{r - c_{\text{Na}}} - RT r \ln \frac{r}{r - c_{\text{Na}}}; \\ \mu_{\text{Sn}} &= \mu_{\text{Sn}}^{\text{ст}}(\sigma, T) - RT r \ln \frac{r}{r - c_{\text{Na}}}, \end{aligned} \quad (6)$$

c_{Na} — концентрация натрия в растворе.

Далее записываем условия термодинамического равновесия обоих компонентов во всех трех фазах, причем величины $\mu^{\text{ст}}(\sigma, T)$ разлагаем

в ряд по степеням $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ и $\Delta T = T - T_0$, где σ_0 и T_0 — поверхностное натяжение и температура фазового перехода в чистом олове, а стандартным состоянием для натрия выбираем настолько разбавленный раствор, что в нем $\sigma \approx \sigma_0$ и $T \approx T_0$. Получаем систему из четырех нелинейных уравнений с четырьмя неизвестными: ΔT , $\Delta\sigma$, $c_{сп}$, $c_{о.т}$ ($c_{сп}$; $c_{о.т}$ — концентрации натрия в соответствующих зернограничных растворах, позволяющих получить точное решение). Анализ этой системы в рассмотренных выше предельных случаях дает результаты, согласующиеся с чисто термодинамическим подходом. В случае 2, например, имеем

$$\Delta T \approx \frac{RT^2}{q_{пер}} (r_{сп} - r_{о.т}) \ln c + \\ + T \frac{r_{сп} g_{сп} - r_{о.т} g_{о.т} + RT (r_{о.т} \ln r_{о.т} - r_{сп} \ln r_{сп})}{q_{пер}},$$

где $g_{сп}$, $g_{о.т}$ — свободная энергия адсорбции в бесконечно разбавленный раствор на соответствующей границе. Этот же результат получается из соотношения (3) подстановкой в него изотермы Лангмюра

$$\Gamma'_{сп, о.т} = \frac{r_{сп, о.т} c \exp(g_{сп, о.т}/RT)}{r_{сп, о.т} + c \exp(g_{сп, о.т}/RT)}.$$

Пусть c_0 — какое-нибудь значение объемной концентрации, при которой выполняются сделанные выше предположения; ΔT^0 — соответствующее смещение точки фазового равновесия. Тогда

$$r_{сп} g_{сп} - r_{о.т} g_{о.т} = q_{пер} \frac{\Delta T^0}{T} + RT ((r_{о.т} - r_{сп}) \ln c_0 - r_{о.т} \ln r_{о.т} + r_{сп} \ln r_{сп}).$$

Выбирая в качестве «нулевого» приближения $g_{сп} = g_{о.т} = g$, получим, что при $r_{сп}$ порядка 1% энергия адсорбции составляет 30—35 кДж/моль, что представляется разумным [8].

Таким образом, температура фазового перехода «специальная граница [001] $\Sigma 17$ — граница зерен общего типа» снижается с ростом концентрации примеси. Наблюдается количественное согласие полученных результатов с выводами термодинамического анализа явления, из которого следует, что раствор натрия на границах зерен в олове является насыщенным.

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

Институт физики твердого тела
АН СССР

Поступила в редакцию
17 июня 1986 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимова Е. Л., Страумал Б. Б., Швиндлерман Л. С. Поверхностное натяжение границ наклона [001] в олове в окрестности перехода специальных границ $\Sigma 17$ в границы общего типа. — ФТТ, 1986, 28, № 10, с. 3059—3065.
2. Максимова Е. Л., Страумал Б. Б., Швиндлерман Л. С. Миграция границ наклона [001] в олове в окрестности зернограничного фазового перехода $\Sigma 17$ — $\Sigma 1$. — ФММ, 1987, 63, вып. 5, с. 885—892.
3. Aleshin A. N., Prokofjev S. I., Shwindlerman L. S. Evidence of structure transformation in $\Sigma=5$ near-coincidence grain boundaries. — Scripta Met., 1985, 19, N 10, p. 1135—1140.
4. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2. — М.: Металлургия, 1962.
5. Фрадков В. Е., Швиндлерман Л. С. Термодинамика межзеренных границ. Поверхностное натяжение и адсорбция в бинарных системах. — ФММ, 1979, 48, вып. 2, с. 297—302.
6. Таблицы физических величин. — М.: Атомиздат, 1978. — 1006 с.
7. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. — М.: Металлургия, 1976. — 543 с.
8. Александрович В. Л., Фрадков В. Е., Швиндлерман Л. С. Термодинамика адсорбции на границах зерен в системах с ограниченной растворимостью. — ФММ, 1982, 54, вып. 5, с. 986—989.