

# M Materials Sciences Transactions Материаловедение

## 5 (158)'2010

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издается с февраля 1997 г.

Журнал переводится на английский язык и выпускается издательством "Pleiades Publishing Ltd." в журнале "Inorganic Materials: Applied Research", распространение которого осуществляет издательство "Springer"

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук по специальностям: машиностроение; химия; металлургия и металловедение; физика

Автор(ы) статьи передает(ют) исключительное право издательству ООО "Наука и технологии" на ее публикацию в любой форме в данном журнале и его зарубежных аналогах. Гонорар выплачивается только за русскоязычное издание

### Редакционная коллегия

Главный редактор

академик РАН К. А. СОЛНЦЕВ

Заместители главного редактора:

чл.-корр. РАН С. М. БАРИНОВ

проф. д-р физ.-мат. наук А. М. ГЛЕЗЕР

проф. д-р техн. наук С. Б. МАСЛЕНКОВ

Ответственные секретари журнала:

канд. техн. наук В. С. КОМЛЕВ

проф. д-р физ.-мат. наук Б. Б. СТРАУМАЛ

Россия

Андриевский Р. А., Белоусов В. В., Бланк В. Д., Бокштейн Б. С., Бузник В. М., Бурханов Г. С., Валиев Р. З., Викарчук А. А., Головин Ю. И., Грановский А. Б., Дембовский С. А., Добаткин С. В., Ермаков А. Е., Иевлев В. М., Исхаков Р. С., Калинин Б. А., Калошкин С. Д., Каргин Ю. Ф., Классен Н. В., Ковалевский М. А., Колобов Ю. Р., Котенев В. А., Кущев С. Б., Ладьянов В. И., Ланин А. Г., Лотков А. И., Мальцев Е. И., Микитаев А. К., Никулин С. А., Огарев В. А., Плотников В. С., Прокошкин С. Д., Разов А. И., Светлов И. Л., Соколов В. В., Томилин И. А., Третьяков Ю. Д., Фармаковский Б. В., Шамрай В. Ф., Швиндлерман Л. С., Шефтель Е. Н.

Зарубежные страны

Беларусь: Витязь П. А., Роман О. В., Рубаник В. В.

Германия: Дивинский С., Готтштайн Г., Новиков В. Ю.

Израиль: Гликман Е. Э., Клиндер Л. М., Рабкин Е. И.

Канада: Браилковский В.

Латвия: Муктепавела Ф.

США: Витек В., Ройтбурд А. Л., Фарбер Б. Я.

Украина: Гусак А. М., Мильман Ю. В., Скороход В. В., Фирстов С. А., Шпак А. П.

Чехия: Пайдар В.

Эстония: Угасте И.

Япония: Виноградов А.

Ведущий редактор Г. Д. Журавлева

При использовании материалов журнала в любой форме ссылка на журнал обязательна.

За достоверность информации и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели.

Адрес издательства:

107076, Москва, Стромьинский пер., 4

Телефон: (499) 748-2052

Факс: (499) 164-4774

E-mail: admin@nait.ru http://www.nait.ru

© ООО "Наука и технологии", 2010

### Физические основы материаловедения

Прокофьев С. И., Johnson E., Жилин В. М., Dahmen U. In situ исследование растворения нановключений жидкого свинца на индивидуальной дислокации в алюминии . . . . . 2

### Методы анализа и испытаний материалов

Деев И. С., Кобец Л. П. Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных полимеров и композиционных материалов на их основе . . . . . 8

Каннегиссер Т., Кромм А. Фазовый анализ сварочных плавящихся электродов с низкой температурой превращения с помощью синхротронного излучения . . . . . 17

Игонин Н. Г. Особенности диффузии воды в органопластике на эпоксидном связующем . . . . . 24

Гринькин Е. А., Бабаевский П. Г., Жукова С. А., Обижаев Д. Ю. Деформационно-прочностные свойства тонких полиимидных мембран с регулярной микропористостью . . . . . 32

### Материалы XXI века

Семенова Л. В., Кондрашов Э. К. Модифицированные бромэпоксидные лакокрасочные покрытия с высокими влагозащитными свойствами . . . . . 37

Соколова М. Д., Давыдова М. Л., Шадрин Н. В. Морозостойкие композиты на основе бутадиен-нитрильного каучука, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и природного цеолита . . . . . 40

### Структура и свойства материалов

Чернобук С. В., Попов А. Ю., Когутюк П. П., Макара В. А., Казо И. Ф. Закономерности бесконтактного высокотемпературного взаимодействия между TiC и V<sub>4</sub>C . . . . . 45

Курзина И. А., Божко И. А., Калашников М. П., Ерошенко А. Ю., Шаркеев Ю. П. Эволюция структуры и механических свойств ультрамелкозернистого титана . . . . . 48

Дзидзигури Э. Л., Аржаткина Л. А., Тимофеев Д. В., Чунаева Л. В. Исследование фазового состава и структуры полировальных порошков на основе CeO<sub>2</sub> . . . . . 55

### Деградация материалов

Алеутдинова М. И., Фадин В. В. Влияние содержания меди на разрушение зоны трения скользящего электроконтакта, содержащего переработанную подшипниковую сталь . . . . . 60

В НОМЕРЕ

## ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

УДК [544.022.344.3:620.186.5]:531.395 + 544.034.24:544.022.344.1

### *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ НАНОВКЛЮЧЕНИЙ ЖИДКОГО СВИНЦА НА ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ДИСЛОКАЦИИ В АЛЮМИНИИ

С. И. ПРОКОФЬЕВ, Е. JOHNSON, В. М. ЖИЛИН, У. ДАНМЕН

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка (Россия) (prokof@issp.ac.ru)  
 Nano Science Center NBI, University of Copenhagen, Materials Research Department, RISO  
 National Laboratory, DTU, Roskilde (Германия) (johnson@risoe.dk)  
 National Center for Electron Microscopy, LBNL, Berkeley (США) (ugahmen@lbl.gov)

С помощью просвечивающей электронной микроскопии при температурах 525, 542 и 543 °С исследована *in situ* кинетика растворения нановключений жидкого Pb, связанных с закрепленной дислокацией в Al матрице. Кинетика растворения хорошо описывается количественно в рамках модели, рассматривающей растворение включения, находящегося на дислокации между двумя включениями большего размера, в предположении, что его растворение контролируется диффузией по дислокации. С помощью этой модели из кинетики растворения включений определены величины параметра  $c_d D_d$ , где  $c_d$  — растворимость Pb в ядре дислокации в Al, а  $D_d$  — коэффициент диффузии Pb по дислокации в Al.

**Ключевые слова:** нановключения, жидкий свинец, алюминий, растворение.

#### Введение

Вблизи поверхности кинетика эволюции ансамбля частиц второй фазы (пор, включений и т. п.), связанных с границами зерен и дислокациями, значительно быстрее, чем кинетика эволюции частиц, не связанных с дефектами. При этом сам характер эволюции частиц вблизи поверхности и в объеме может качественно различаться. Так, вблизи поверхности наблюдается растворение частиц второй фазы, связанных с дислокациями [1, 2] или с границами зерен [3]. Так как с дефектами обычно связана большая доля частиц второй фазы, то, влияя на кинетику формирования микроструктуры и свойств приповерхностного слоя, они могут определять износостойкость, поверхностную прочность и время работоспособности материалов.

Исследования показывают, что при достаточно высокой температуре наблюдается растворение частиц второй фазы (пор [1], включений [2]), находящихся на индивидуальной дислокации по соседству с большими частицами этой же фазы или недалеко от точки выхода линии дислокации на поверхность. Так как процесс растворения таких частиц контролируется массопереносом по дислокации, то изучение его кинетики дает уникальный метод, который

позволяет определять коэффициенты диффузии примеси (или вакансий) по дислокации.

В данной работе приведены результаты *in situ* исследования растворения нановключений жидкого Pb на индивидуальной дислокации в Al с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Благодаря хорошему электронно-микроскопическому контрасту и относительно высокой скорости растворения, кинетика растворения включений была измерена с высокой точностью с помощью видеозаписей процесса растворения. Целью этого исследования явилось изучение кинетики растворения и влияния на нее температуры и геометрических параметров системы.

#### Методика эксперимента

Образцы для электронной микроскопии готовились из ленты сплава  $Al_{99,5}Pb_{0,5}$ , полученного путем быстрого затвердевания из жидкого состояния от температуры выше области не смешиваемости. Нановключения свинца, внедренные в поликристаллическую алюминиевую матрицу, формировались в результате последующего отжига.

*In situ* наблюдения растворения включений, исходный размер которых был около 30 нм, проводились при температурах 525, 542 и



543 °С на 200-киловольтном электронном микроскопе Philips CM 20 с использованием нагревательной приставки (Gatan) с одним наклоном. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 1$  °С. Ее абсолютное значение определялось с помощью калибровки по плавлению и затвердеванию крупных капель свинца на краях образца. Оцененная точность определения абсолютной температуры находится в пределах  $\pm 5-10$  °С. Электронно-микроскопические наблюдения записывались на видео (скорость записи 25 кадров в секунду) и оцифровывались.

Рис. 1 показывает, что включения жидкого свинца имеют округлую форму без видимых фасеток. В качестве меры размера включений использовался их средний диаметр, определявшийся как полусумма максимального и минимального измеренных диаметров. На видеокадрах измерялись диаметр  $d$  растворяющегося включения и диаметры  $d_1$  и  $d_2$  включений, являющихся его ближайшими соседями на дислокации. Также измерялись координаты центров растворяющегося включения и его соседей, с помощью этих измерений определялись расстояния между центрами включений. На некоторых видеокадрах (см. рис. 1) можно видеть, что включения, лежащие на линии дислокации, частично перекрываются. Это говорит о том, что дислокация значительно наклонена по отношению к плоскости изображения. Чтобы учесть искажения линейного масштаба вдоль линии дислокации, вносимые этим наклоном, мы предположили, что при максимальном перекрытии включений на изображении расстояние между их центрами равно полусумме их диаметров. Это позволило оценить

снизу реальные расстояния между включениями. В последующем тексте мы приводим и используем в вычислениях откорректированные величины.

### Экспериментальные результаты

Нами изучалось последовательное растворение трех включений, размеры которых изначально были близки (см. рис. 1, а) После растворения каждого из включений возникала новая конфигурация. В результате было изучено растворение включений, имеющих соседей различного типа: двух соседей исходно близкого размера, соседей близкого и значительно большего размера и соседа значительно большего размера, а с другой стороны граничащего со свободной поверхностью фольги, на которой заканчивается линия дислокации.

В первом видеофрагменте (см. рис. 1, а) растворяется включение (~29 нм), находящееся между двумя включениями изначально близкого размера при 525 °С. Во втором фрагменте (см. рис. 1, б) при температуре 542 °С в новой конфигурации, возникшей после растворения первого включения, растворяется один из соседей растворившегося включения. Его соседями являются включение 32 нм и большое (110 нм) включение. В третьем видеофрагменте (см. рис. 1, в) показано растворение при 543 °С включения, находящегося на линии дислокации между поверхностью фольги и большим (110 нм) включением.

В процессе эксперимента наблюдались хаотические осцилляции включений вдоль линии дислокации, что является проявлением их теплового

движения [4, 5]. При уменьшении размера растворяющихся включений частота их осцилляции возрастала, что объясняется зависимостью коэффициента диффузии включений от их размера [6, 7].

На рис. 2 показаны зависимости размера включений от времени растворения (кинетика растворения) при температурах 525, 542 и 543 °С, полученные в результате измерений на кадрах видеофрагментов, представленных на рис. 1.

На них можно видеть монотонное уменьшение разме-

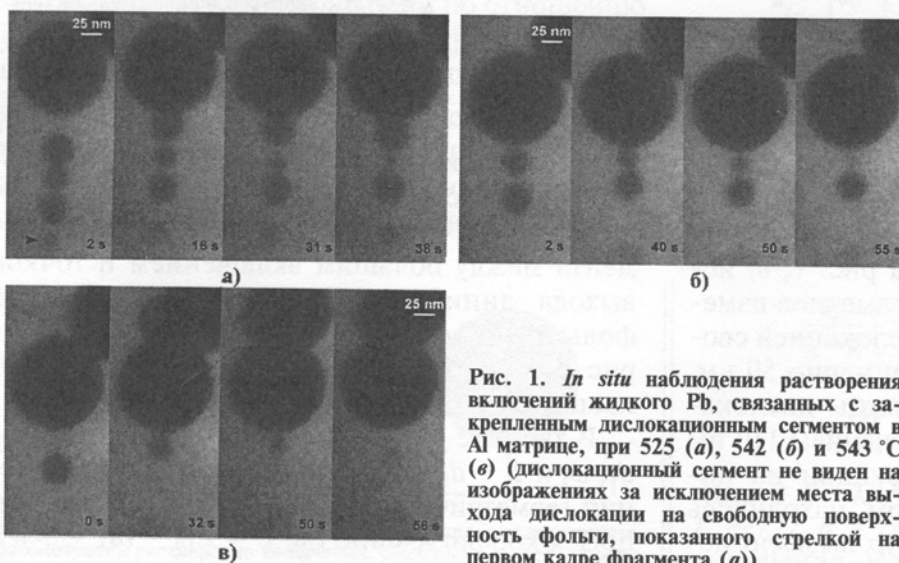


Рис. 1. *In situ* наблюдения растворения включений жидкого Рb, связанных с закрепленным дислокационным сегментом в Al матрице, при 525 (а), 542 (б) и 543 °С (в) (дислокационный сегмент не виден на изображениях за исключением места выхода дислокации на свободную поверхность фольги, показанного стрелкой на первом кадре фрагмента (а))

ра включения, тогда как размер его соседей меняется слабо.

Заметный разброс точек на этих зависимостях, по всей видимости, обусловлен влиянием шума на изображениях, что приводит к флуктуирующему искажению реальной формы и размера включений. Отметим, что из-за плотного фона кажущийся размер включений на изображениях может быть меньше его реального размера, что должно наиболее существенно сказываться при малых размерах включений. Также возможен вклад в искажение формы включений из-за их "размазывания" на изображении, обусловленного тепловым движением.

В процессе растворения включений наблюдалось уменьшение расстояния между центрами соседей растворяющегося включения. На рис. 3 представлены зависимости расстояния  $L_{12}$  между центрами соседей растворяющегося включения от его диаметра  $d$ . Значительный разброс  $L_{12}$  связан с тепловым движением соседей. Графики показывают, что зависимость  $L_{12}$  от  $d$  хорошо описывается линейной регрессией с коэффициентом наклона, близким к 1. Это говорит о том, что величина  $L_{12} - d$  приблизительно постоянна в течение процесса растворения.

Отметим, что в процессе растворения включения, представленном на рис. 1, в, исследуемая система претерпела заметное изменение, связанное с захватом дислокацией свободного включения размера примерно 50 нм. Это привело к уменьшению длины дислокационного сегмента (между включением 110 нм и точкой выхода линии дислокации на поверхность фольги), на котором находилось растворяющееся включение. Это вызвало не-

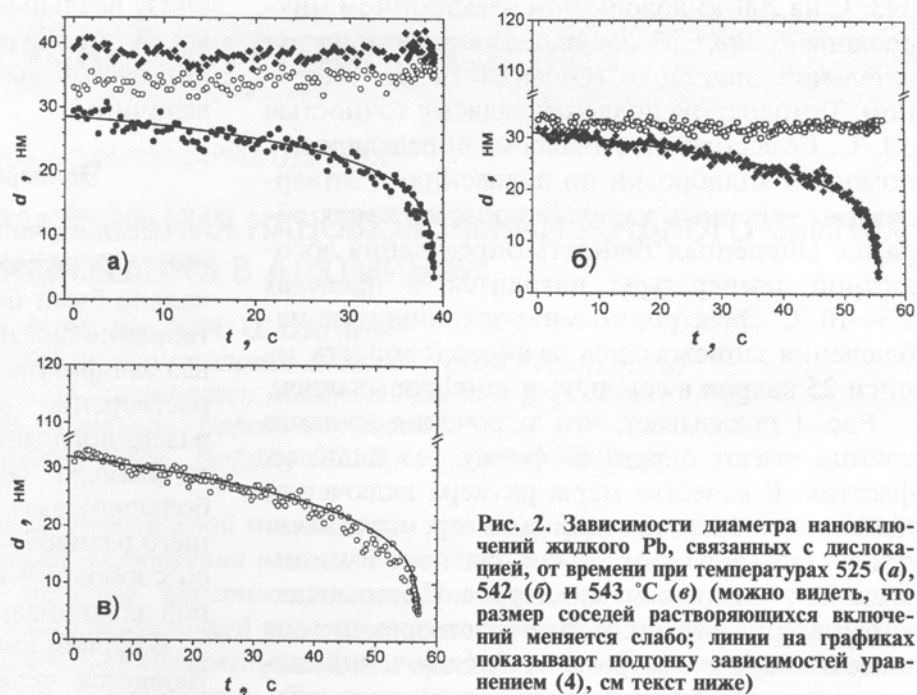


Рис. 2. Зависимости диаметра нановключений жидкого Pb, связанных с дислокацией, от времени при температурах 525 (а), 542 (б) и 543 °С (в) (можно видеть, что размер соседей растворяющихся включений меняется слабо; линии на графиках показывают подгонку зависимостей уравнением (4), см текст ниже)

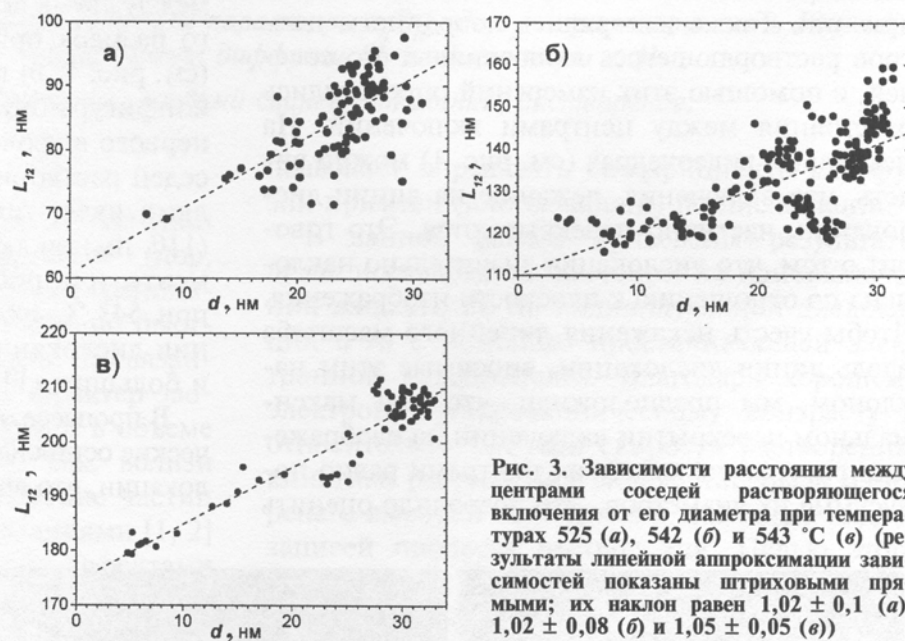


Рис. 3. Зависимости расстояния между центрами соседей растворяющегося включения от его диаметра при температурах 525 (а), 542 (б) и 543 °С (в) (результаты линейной аппроксимации зависимостей показаны штриховыми прямыми; их наклон равен  $1,02 \pm 0,1$  (а),  $1,02 \pm 0,08$  (б) и  $1,05 \pm 0,05$  (в))

обходимость учета изменения масштаба вдоль линии дислокации со временем, а также вклада этого изменения в зависимость  $L_{12}$  (в данном случае — длины дислокационного сегмента между большим включением и точкой выхода линии дислокации на поверхность фольги) от  $d$ . Зависимость, показанная на рис. 3, в, построена с учетом поправки на произошедшие изменения.

В таблице приведены средние значения  $d_0$ ,  $d_1$ ,  $d_2$  и  $L - d$ , полученные в результате измерений геометрических характеристик исследованных конфигураций, где  $L = L_{12} - (d_1 + d_2)/2$ .



Параметр  $c_d D_d$  и величины параметров, использовавшихся при его вычислении

$T, K$	$d_0, \text{нм}$	$d_1, \text{нм}$	$d_2, \text{нм}$	$\lambda, \text{нм}^{-1}$	$L - d, \text{нм}$	$c_d D_d, 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
798	$28,8 \pm 0,2$	$34,5 \pm 0,1$	$38,5 \pm 0,1$	0,055	$24,2 \pm 2,7$	$2,24 \pm 0,26$
815	$31,0 \pm 0,1$	$32,3 \pm 0,1$	$109,7 \pm 0,2$	0,040	$39,3 \pm 1,8$	$2,48 \pm 0,13$
816	$32,1 \pm 0,1$	$112,3 \pm 0,2$	—	0,09	$118,2 \pm 1,3$	$4,56 \pm 0,15$

**Модель, используемая для анализа**

Так как полученные нами кинетические зависимости показывают, что размеры включений, соседствующих с растворяющимся включением, в процессе растворения меняются мало, то мы рассмотрим растворение сферического включения радиуса  $r$ , находящегося на дислокации между сферическими включениями, радиусы  $r_1$  и  $r_2$  ( $r < r_1, r_2$ ) которых остаются постоянными. Все геометрические параметры этой модели показаны на рис. 4. Если с включением граничит свободная поверхность, на которую выходит дислокационная линия, то предполагается, что ее действие эквивалентно действию поверхности включения, размер которого много больше размера рассматриваемых включений. При расчетах мы полагаем его радиус равным бесконечности.

Концентрация примеси в ядре дислокации вблизи сферического включения радиуса  $r$  определяется уравнением  $c_d(r) = c_d \exp[2\gamma\Omega/(kTr)] \cong c_d [1 + 2\gamma\Omega/(kTr)]$ , где  $c_d$  — равновесная концентрация примеси в ядре дислокации вдали от включения;  $\gamma$  — поверхностное натяжение межфазной границы включение—матрица;  $\Omega$  — атомный объем примеси;  $T$  — температура и  $k$  — постоянная Больцмана. Отметим, что раствор матрицы является насыщенным по отношению к примеси, образующей вторую фазу. Поэтому в нашей модели  $c_d$  — концентрация насыщенного раствора примеси в ядре дислокации. Так как в нашем случае растворяющиеся включения подвижны, то их равновесное положение определяется из условия механического равно-

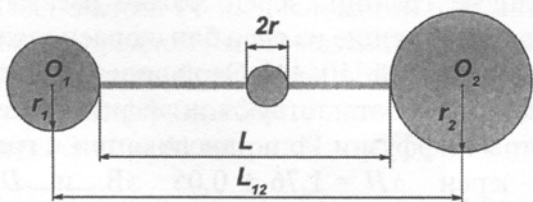


Рис. 4. Геометрия модели, используемой для аналитического рассмотрения растворения включения, связанного с дислокацией

весия, которое наступает при равенстве потоков по ядру дислокации, исходящих из растворяющегося включения вправо и влево (см. рис. 4). Это сводится к равенству градиентов концентрации примеси справа и слева от растворяющегося включения. В предположении стационарности их равновесная величина равна  $\frac{2\gamma\Omega c_d}{kT(L-2r)} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{2}{r} \right)$ . Из первого закона Фика и баланса массы примеси следует уравнение, определяющее кинетику изменения радиуса включения:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{4\pi r^3}{3} \right) = -\omega c_d D_d \frac{4\gamma\Omega}{kT(L-2r)} \times \left[ \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_1} \right) + \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_2} \right) \right], \quad (1)$$

где  $D_d$  — коэффициент диффузии по дислокации;  $\omega$  — площадь поперечного сечения ядра дислокации;  $t$  — время растворения. Из уравнения (1) видно, что при  $r < r_1, r_2$  включение растворяется. Как показано выше (см. рис. 3), при растворении включений выполняется соотношение  $L - 2r \approx \text{const} = L'$ . С учетом этого уравнение (1) принимает вид

$$\frac{L' r^3}{[1 - \lambda r]} dr = -K dt, \quad (2)$$

где  $\lambda = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \left( \frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} \right)$ ;

$$K = \omega c_d D_d \frac{2\gamma\Omega}{\pi k T}.$$

Уравнение (2) имеет решение

$$\frac{L'}{\lambda^4 K} \left[ -\frac{(\rho^3 - \rho_0^3)}{3} + \frac{3(\rho^2 - \rho_0^2)}{2} - 3(\rho - \rho_0) + \ln \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) \right] = t, \quad (3)$$

где  $\rho = 1 - \lambda r = 1 - \lambda' d$ ;  $\rho_0 = 1 - \lambda r_0 = 1 - \lambda' d_0$ ;  $\lambda' = \lambda/2$ ;  $d = 2r$ ;  $d_0 = 2r_0$ ;  $r_0$  — исходный радиус включения. Из выражения (3) следует уравне-

ние, использовавшееся для анализа экспериментальных кинетических зависимостей,

$$t = t_d - \frac{L'}{\lambda'^4 K} \left[ -\frac{(1-\rho^3)}{3} + \frac{3(1-\rho^2)}{2} - 3(1-\rho) - \ln(\rho) \right], \quad (4)$$

где  $t_d$  — время полного растворения включения исходного диаметра  $d_0$ .

Аппроксимация кинетических зависимостей уравнением (4) показана на рис. 2 сплошными линиями, которые хорошо согласуются с экспериментальными зависимостями. Таким образом, растворение включений жидкого Pb в Al хорошо описывается в рамках принятой нами модели, основанной на предположении, что контролирующим механизмом является диффузия Pb по дислокации. Параметры, использовавшиеся при аппроксимации, приведены в таблице.

Из подгонного параметра  $L'/(K\lambda'^4)$  определялось произведение  $c_d D_d$ . Его значения, полученные для температур 525, 542 и 543 °С, приведены в таблице. В вычислениях использовались  $\gamma = 0,3$  Дж/м<sup>2</sup>;  $\Omega = 3,14 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>. Мы также приняли, что  $\omega = 0,25$  нм<sup>2</sup> [1, 2], так как это облегчает сравнение наших данных с данными, полученными в [1, 2]. Выбор величины  $\omega$  ядра дислокации в Al обсуждается в [2]. На рис. 5 определенные нами величины параметра  $c_d D_d$  показаны в аррениусовских координатах. Они определяют активационные параметры диффузии Pb по дислокации в Al:  $\Delta H = 1,4 \pm 1,6$  эВ и  $D_{d0} = 1,1 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/с. К сожалению, из-за узости температурного интервала ошибка их определения велика.

Как отмечено выше, включения осциллируют вдоль линии дислокации, что является проявлением их теплового движения [4, 5]. Анализ, проведенный в рамках нашей модели, показывает, что смещения растворяющихся включений из равновесного положения увеличивает суммарный поток вещества из включения. Увеличение потока становится сопоставимым с равновесным потоком, когда растворяющееся включение приближается к одному из своих соседей на достаточно малое расстояние. Исключение составляет случай, когда размеры растворяющегося включения и его соседа (соседей) близки. Поэтому влияние осцилляций на кинетику растворения включений мало, так как включения относительно редко подходят близко друг к другу из-за их взаимного отталкивания и отталкивания от закрепленных

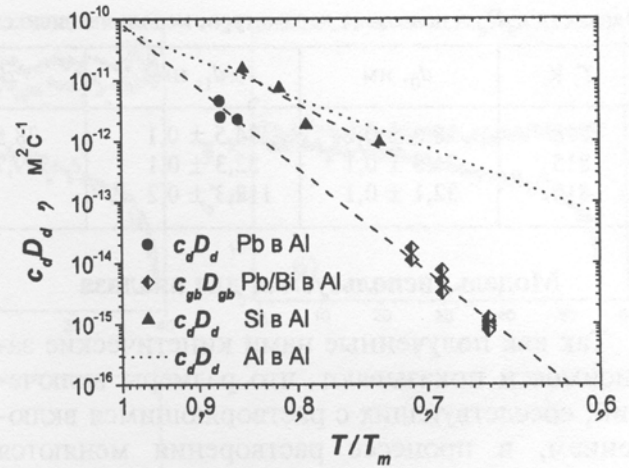


Рис. 5. Аррениусовская зависимость параметра  $c_d D_d$ , полученная из кинетики растворения включений Pb на дислокации в Al (на графике также приведены  $c_{gb} D_{gb}$ , полученные из кинетики растворения зернограничных включений Pb/Bi в Al [4, 8], параметры  $c_d D_d$  и соответствующая им аррениусовская зависимость, полученные из кинетики растворения включений Si на дислокациях в Al [2], а также экстраполированная аррениусовская зависимость  $c_d D_d$ , полученная из кинетики растворения пор на дислокациях в Al [1]; на графике  $T_m$  — температура плавления матрицы)

концов дислокации, возникающих в результате теплового движения включений [9]. Вследствие этого влияние осцилляций существенно, если небольшие смещения растворяющегося включения из положения равновесия значительно увеличивают исходящий из него поток. Это условие может выполняться только на начальной стадии растворения включения, когда  $r/r_1 \sim 1$  и/или  $r/r_2 \sim 1$ .

### Обсуждение результатов

На рис. 5 можно видеть, что полученные нами точки, соответствующие  $c_d D_d$ , и точки, соответствующие произведению  $c_{gb} D_{gb}$  ( $c_{gb}$  — концентрация примеси в границе зерен и  $D_{gb}$  — коэффициент зернограничной диффузии примеси), полученные из кинетики растворения зернограничных включений Pb/Bi в Al [8], хорошо ложатся на одну прямую. Это неудивительно, так как в первом приближении большие угловые границы зерен можно рассматривать как состоящие из ядер близкорасположенных дислокаций [10, 11]. Этой аррениусовской зависимости соответствуют активационные параметры диффузии Pb по дислокации и границам зерен  $\Delta H = 1,76 \pm 0,05$  эВ и  $D_{d0} = 0,31^{+0,41}_{-0,18}$  м<sup>2</sup>/с. Интересно, что эта зависимость пересекается с экстраполированной ар-



рениусовской зависимостью  $c_d D_d$  для самодиффузии по дислокациям в Al, полученной из кинетики отжига пор на дислокациях в Al [1], вблизи температуры плавления. На рис. 5 видно, что аррениусовская зависимость, определяемая параметром  $c_d D_d (\Delta H = 1,12 \text{ эВ}$  и  $D_{d0} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ), полученная при изучении кинетики растворения включений Si на дислокациях в Al [2], лежит вблизи зависимости для самодиффузии по дислокациям в Al и пересекает ее недалеко от температуры плавления. Все это говорит о том, что диффузия по дислокациям и большеугловым границам зерен в первом приближении можно описывать в рамках модели, рассматривающей ядро дислокации как трубку, заполненную переохлажденной жидкостью [10, 12], а большеугловые границы зерен — как слой переохлажденной жидкости [10, 11]. Температурная зависимость диффузии примесей в жидком Al можно приблизительно описать аррениусовской зависимостью с параметрами  $\Delta H = 0,3 \text{ эВ}$  и  $D_{d0} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$  [13]. С ее помощью можно грубо оценить температурную зависимость растворимости Pb, Si и вакансий в ядре дислокации в Al. Ее параметры для Pb, Si и вакансий, соответственно, равны ( $\Delta H_s = 1,46 \text{ эВ}$  и  $c_{d0} = 0,31 \cdot 10^7$ ), ( $\Delta H_s = 0,82 \text{ эВ}$  и  $c_{d0} = 7 \cdot 10^3$ ) и ( $\Delta H_s = 0,55 \text{ эВ}$  и  $c_{d0} = 28$ ). Отметим, что полученные оценки энтальпии растворимости в ядре дислокации удовлетворительно согласуются со значениями энтальпии растворимости Pb (1,56 эВ), Si (0,50 эВ) и вакансий (0,67 эВ) в твердом Al, полученными расчетом *ab initio* [14]\*.

Отметим, что энтальпия растворимости Pb в объемном растворе Al матрицы больше энтальпии растворимости Pb в зернограничном растворе примерно на 0,1 эВ согласно оценке, сделанной в [3]. Следовательно, большая величина кажущейся энтальпии активации растворения включений Pb на дислокациях и границах зерен в Al матрице (1,76 эВ) связана с большой величиной  $\Delta H_s$  (1,56 эВ).

Таким образом, анализ кинетики растворения включений Pb на дислокации в Al матрице в рамках предложенной модели позволила получить разумные значения активационных параметров диффузии Pb по дислокациям и границам зерен в Al матрице.

\* В статье [14] используется температурная зависимость растворимости в виде  $c = c_0 \exp[\Delta H_s/(kT)]$ , поэтому в ней соответствующие величины  $\Delta H_s$  имеют знак минус.

## Выводы

1. С помощью *in situ* просвечивающей электронной микроскопии обнаружено и исследовано растворение (~30 нм) нановключений жидкого Pb, связанных с дислокацией в Al матрице. Получены кинетические зависимости растворения включений при температурах 525, 542 и 543 °С.

2. Анализ экспериментальных данных проведен в рамках модели, предполагающей, что растворение включений контролируется диффузией Pb по дислокации. Он показал, что поведение кинетических зависимостей растворения включений хорошо описывается с помощью уравнения, полученного в рамках этой модели.

3. Анализ кинетики растворения включений Pb на дислокации в Al матрице в рамках предложенной модели позволяет получить разумные значения активационных параметров диффузии Pb по дислокациям и границам зерен в Al матрице.

4. Оценка показывает, что большая величина кажущейся энтальпии активации растворения включений Pb на дислокации в Al, как и при растворении зернограничных включений Pb/Bi в Al [3], определяется большой энтальпией растворения Pb в Al.

*This work is supported by the Danish Natural Sciences Research Council and the U. S. Department of Energy, Basic Energy Sciences, Division of Materials Science, under Contract No. DE-AC04-94AL85000. We are grateful to P. Ochin and his group (CNRS-CECM) for providing rapidly solidified materials.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volin T. E., Lie K. H., Balluffi R. W. // Acta Metall. 1971. V. 19. N 4. P. 263.
2. Legros M., Dehm G., Artz E., Balk T. J. // Science. 2008. V. 319. P. 1646.
3. Prokofjev S. I., Johnson E., Zhilin V. M., Dahmen U. // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 3894.
4. Prokofjev S., Zhilin V., Johnson E., Levinsen M. T., Dahmen U. // Def. Diff. Forum. 2005. V. 237–240. P. 1072.
5. Johnson E., Prokofjev S., Zhilin V., Dahmen U. // Z. Metallk. 2005. V. 96. S. 1171.
6. Prokofjev S. I., Zhilin V. M., Johnson E., Dahmen U. // Def. Diff. Forum. 2007. V. 264. P. 55.
7. Прокофьев С. И., Жилин В. М., Johnson E., Dahmen U. // Известия РАН: Сер. физическая. 2007. Т. 71. С. 1705.
8. Прокофьев С. И., Johnson E., Жилин В. М., Dahmen U. // Наноматериалы технического и медицинского назначения (III Международная школа "Физическое материаловедение"). Сборник материалов / Ред. А. А. Викарчук. Тольятти: ТГУ. 2007. С. 178.
9. Prokofjev S. I., Johnson E., Zhilin V. M., Dahmen U. // Adv. Sci. Technol. 2006. V. 46. P. 98.
10. Masumura R. A., Glicksman M. E. // Can. Metall. Quart. 1974. V. 13. P. 43.
11. Glicksman M. E., Masumura R. A. // Metall. Trans. A. 1977. V. 8. P. 1373.
12. Воронков В. В. // Кристаллография. 1972. Т. 17. В. 4. С. 716.
13. Du Y., Chang Y. A., Huang B. et al. // Mater. Sci. Eng. 2003. V. A363. P. 140.
14. Wolverton C., Ozolins V. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. 144104.