

Место границ наклона в полном энергетическом спектре границ зерен в поликристалле

**Б. Б. Страумал^{+*1)}, П. В. Проценко[×], А. Б. Страумал*, А. О. Родин*, Ю. О. Кучеев^{++*}, А. М. Гусак[○],
В. А. Мурашов[×]**

⁺*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

^{*}*Московский институт стали и сплавов, 119049 Москва, Россия*

[×]*Кафедра коллоидной химии, Химический факультет МГУ им. Ломоносова, 119899 Москва, Россия*

[○]*Кафедра теоретической физики, Физический факультет Черкасского национального университета им. Хмельницкого,
18027 Черкассы, Украина*

Поступила в редакцию 25 сентября 2012 г.

С помощью измерения температур перехода T_w от неполного смачивания границ зерен к полному на поликристаллах удалось экспериментально оценить ширину и место спектра энергий границ наклона в полном спектре энергий границ зерен в поликристалле. Оказалось, что все границы наклона занимают весьма узкую (всего 5–10%) часть полного спектра энергий границ зерен в поликристаллах. В металлах с низкой энергией дефекта упаковки (медь, олово, цинк) границы наклона принадлежат к 10–20% границ с самыми высокими температурами перехода T_w (а значит, низкими энергиями). В металле с высокой энергией дефекта упаковки (алюминий) T_w границ наклона лежит примерно посередине между минимальной ($T_{w\ min}$) и максимальной ($T_{w\ max}$) температурами перехода от неполного смачивания границ к полному. Это означает, что в алюминии можно найти границы зерен, структура которых энергетически более выгодна, чем у симметричных двойниковых границ (или дефектов упаковки).

Еще на рубеже 40-х–50-х годов прошлого века стало ясно, что границы зерен в металлах не являются аморфными прослойками между кристаллитами, а имеют определенную кристаллографическую структуру. Наиболее простыми для теоретического и экспериментального анализа оказались так называемые границы наклона. Они представляют собой границы между кристаллитами, развернутыми между собой вокруг определенной общей кристаллографической оси $\langle hkl \rangle$ (обычно с низкими индексами) на некоторый угол разориентации θ , причем ось поворота $\langle hkl \rangle$ лежит в плоскости границы. Ясно, что при этом плоскости $\{hkl\}_1$ одного зерна совпадают (иногда с небольшим сдвигом вдоль оси поворота) с плоскостями $\{hkl\}_2$ второго зерна. Еще в ранних работах на одиночных границах было показано, что энергия границы зерен σ_{GB} с ростом θ плавно возрастает от нуля, достигает максимума при некотором θ_{max} , а затем снова снижается до нуля [1–5]. Величина θ_{max} определяется симметрией оси поворота $\langle hkl \rangle$. При малых углах граница наклона состоит из стенки решеточных дислокаций и зависимость $\sigma_{GB}(\theta)$ описывается выражением Рида–Шокли [6]:

$$\sigma_{GB} = Gb\theta \ln(\alpha e / 2\pi\theta) / [4\pi(1 - \nu)], \quad (1)$$

¹⁾ e-mail: straumal@issp.ac.ru

где b – решеточный вектор Бюргерса, G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, π и e имеют обычный смысл, а α – численная константа, которая для кристаллов с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой близка к единице, для германия – к 4, а для кристаллов с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой находится между 1 и 4 [7].

Позднее было обнаружено, что при некоторых разориентациях θ_Σ образуются так называемые решетки совпадающих узлов (РСУ). Они представляют собой сверхрешетки, общие для двух решеток развернутых зерен (1 и 2). Параметр Σ определяет, сколько узлов каждой из решеток, 1 и 2, приходится на один узел сверхрешетки РСУ. Минимально возможное для ГЦК-решетки значение $\Sigma = 3$ соответствует двойниковской границе (дефекту упаковки). Оказалось, что в окрестности углов θ_Σ на зависимости $\sigma_{GB}(\theta)$ имеются глубокие минимумы [8–10]. Их форма тоже подчиняется закону Рида–Шокли, но только вместо угла θ в формуле (1) появляется разность $|\theta - \theta_\Sigma|$, а вместо решеточного вектора Бюргерса b – зернограничный вектор Бюргерса $b_\Sigma = b/\Sigma$, который является вектором полной решетки наложений, обратной решетке РСУ [11, 12]. Такая же зависимость с минимумами появляется и в том случае, если поворачивать плоскость границы наклона вокруг оси $\langle hkl \rangle$, меняя угол

ориентации и оставляя постоянным угол разориентации θ [13, 14].

Постепенно (по умолчанию) установилось мнение, что спектр энергий границ наклона от нуля или от $\sigma_{GB}(\theta_{\Sigma=3})$ до $\sigma_{GB}(\theta_{\max})$ есть спектр энергий границ зерен в поликристалле (или по крайней мере главная его часть). Это связано с тем, что до недавних пор не существовало простого экспериментального метода сравнения энергий границ наклона с различными осями разориентации между собой, а всех вместе границ наклона – с энергиями границ общего типа, у которых нет совпадения решеточных плоскостей. В работах [1–10, 13, 14] энергия границ измерялась методом канавки термического травления, а он всегда дает относительную величину, выраженную в единицах энергии внешней поверхности, на которую выходит граница зерен при измерениях. Другие методы (например, измерения нуль-ползучести [15–18]) позволяют определить среднее значение σ_{GB} для поликристалла, не давая информации о полной амплитуде величины σ_{GB} .

Недавно экспериментальный способ сравнения энергий σ_{GB} для самых разных границ появился. Он связан с измерением температуры перехода от неполного к полному смачиванию границ зерен жидкой фазой (расплавом) [19–22]. Если двух- или многокомпонентный поликристаллический твердый раствор находится в равновесном контакте с расплавом, то возможны две ситуации.

1. Расплав частично смачивает внутренние межкристаллитные границы раздела (границы зерен) в поликристалле. Это означает, что энергия границы зерен σ_{GB} ниже, чем энергия двух межфазных границ раздела твердой фазы и расплава $2\sigma_{SL}$. В этом случае контактный угол φ в месте выхода границы зерен (ГЗ) на границу раздела твердой и жидкой фаз определяется формулой

$$\sigma_{GB} = 2\sigma_{SL} \cos(\varphi/2). \quad (2)$$

2. Расплав полностью смачивает границы зерен. Тогда $\sigma_{GB} \leq 2\sigma_{SL}$ и контактный угол равен нулю, ($\varphi = 0$). Слой расплава в таком случае должен заменить границу зерен, отделив кристаллиты друг от друга.

В 1977 г. было впервые показано, что переход от неполного смачивания к полному представляет собой фазовое превращение и может происходить при изменении температуры или давления [23, 24]. Это возможно, если температурные зависимости $\sigma_{GB}(T)$ и $2\sigma_{SL}(T)$ пересекаются при некоторой температуре T_w ниже температуры плавления T_m . Величина T_w зависит от энергии границы зерен: чем выше σ_{GB} ,

тем ниже T_w . Переход смачивания в поликристалле начинается при температуре $T_{w\min}$, когда полностью смоченными становятся ГЗ с максимальной энергией $\sigma_{GB\max}$. Завершается он при температуре $T_{w\max}$, когда полностью смоченными становятся ГЗ с минимальной энергией $\sigma_{GB\min}$ (рис. 1а). Сравнение тем-

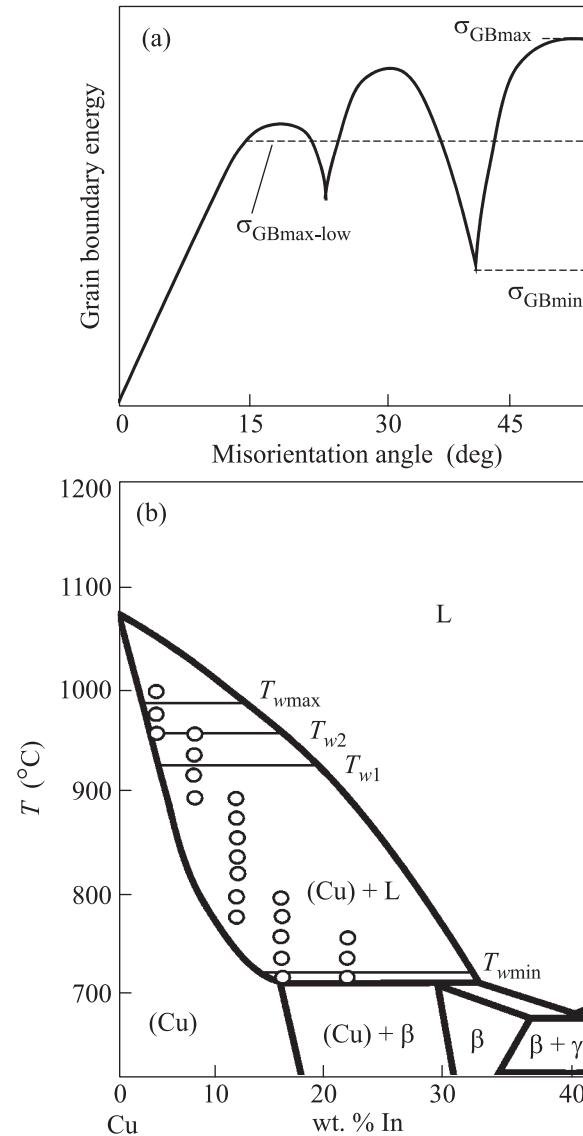


Рис. 1. (а) – Схематическая зависимость энергии границ зерен от угла разориентации. Минимумы отвечают специальным границам вблизи разориентаций совпадения. (б) – Часть фазовой диаграммы Cu-In [26]. Жирными линиями показаны объемные фазовые превращения, тонкими – коноды зернограничных фазовых переходов смачивания, точками – температуры отжигов и состав изученных сплавов

ператур T_w , измеренных на специально выращенных [25] бикристаллах с одиночными границами наклона

[19–22] с минимальной и максимальной энергиями, с температурами $T_{w\ min}$ и $T_{w\ max}$, измеренными на поликристаллах с большим количеством ГЗ, как раз и позволит определить ширину и место спектра энергий границ наклона в полном спектре энергий границ зерен в поликристалле.

Для исследований с помощью индукционной плавки в вакууме были выплавлены сплавы меди с 4, 8, 12, 16 и 22 масс. % индия (из меди чистотой 99.998 масс. % и индия чистотой 99.999 масс. %) и сплав олова с 2 масс. % цинка (из олова чистотой 99.999 масс. % и цинка чистотой 99.999 масс. %). Полученные слитки диаметром 10 мм разрезали на диски толщиной 2 мм, которые запаивались в вакуумированные кварцевые ампулы. Ампулы с образцами отжигались в печи сопротивления СУОЛ в течение 2 ч при температурах в интервале от 715 до 1000 °С (сплавы медь-индий) и в течение 7 ч при температурах 201, 207, 212, 215, 217, 222 и 227 °С (сплав олово-цинк). Точки, соответствующие температурам отжига и концентрациям сплавов медь-индий, показаны на рис. 1б. После отжигов образцы закаливались в воде (ампулы при этом разбивались), а затем механически шлифовались и полировались на алмазной пасте зернистостью до 1 мкм. Полученные шлифы изучались с помощью оптической микроскопии на микроскопе Neophot-32, оборудованном цифровой фотокамерой 10 Mpix Canon Digital Rebel XT, а также с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа на приборе Tescan Vega TS5130 MM, оборудованном энергодисперсионным спектрометром LINK производства фирмы Oxford Instruments. Граница зерен в твердом растворе на основе меди (Cu) или олова (Sn) считалась полностью смоченной, если слой расплава полностью покрывал границу от одного тройного стыка до другого (границы A на рис. 2). Граница считалась смоченной частично, если слой расплава прерывался (границы B на рис. 2).

На рис. 2б показана микроструктура сплава Cu-12 масс. % In после отжига при температуре 772 °С. Она состоит из двух структурных компонент: (темной и светлой). Темная структурная компонента (матрица) представляет собой твердый раствор на основе меди с содержанием индия, отвечающим линии солидуса при температуре отжига (т.е. примерно 7 масс. % In). Располагающаяся по границам и тройным стыкам светлая структурная компонента образовалась после закалки из богатого индием расплава с составом на линии ликвидуса. В структуре, показанной на рис. 2б, имеется очень мало границ зерен, полностью смоченных расплавом. Расплав образует

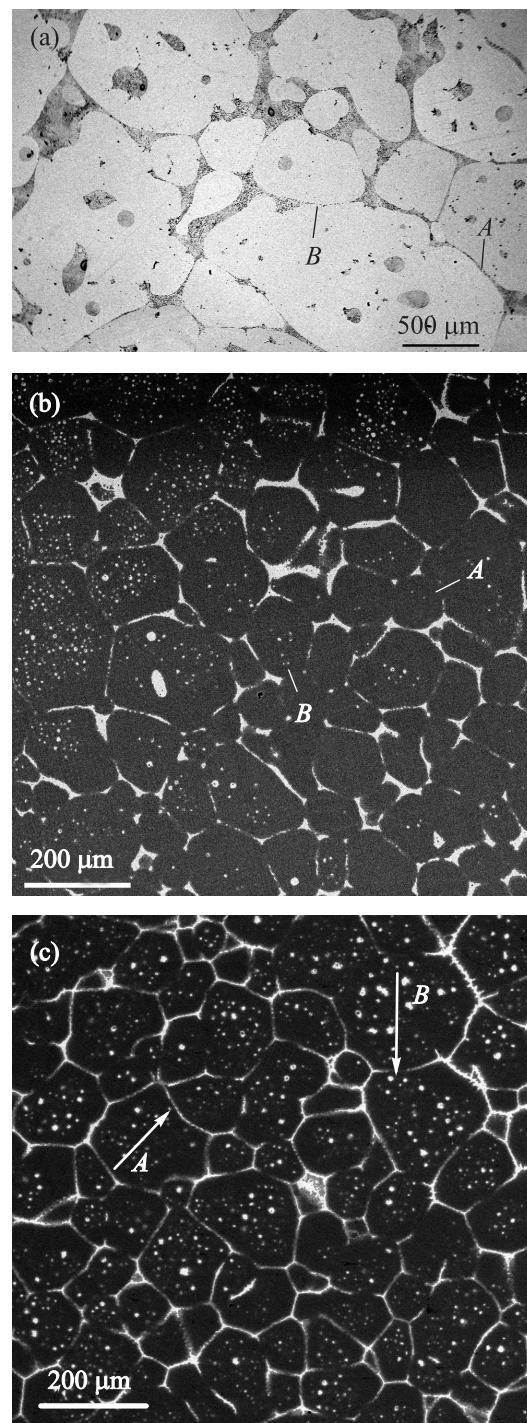


Рис. 2. (а) – Микроструктура сплава Sn-2 масс. % Zn после отжига в двухфазной области фазовой диаграммы при 220 °С. Микроструктуры сплава Cu-4 масс. % In после отжигов в двухфазной области фазовой диаграммы при 772 °С (б) и 972 °С (с). Стрелками показаны полностью (А) и частично (Б) смоченные границы зерен

на ГЗ изолированные, хотя и очень плоские капли. Первые границы зерен, полностью смоченные распласт

вом, появляются при $T_{w\min} = 715^\circ\text{C}$ (см. рис. 1б). Для $T_{w\min} = 715^\circ\text{C}$ на объемной фазовой диаграмме рис. 1б показана конода начала фазового перехода смачивания большеугловых границ. При этой температуре полностью смоченными становятся границы зерен с наибольшей энергией (см. схему на рис. 1а).

На рис. 2с показана микроструктура сплава Cu-4 масс.% In после отжига при температуре 972°C . Практически все большеугловые границы в этой структуре полностью смочены. Последние большеугловые границы зерен, частично смоченные расплавом, исчезают при $T_{w\max} = 986^\circ\text{C}$ (см. рис. 1б). Для $T_{w\max} = 986^\circ\text{C}$ на объемной фазовой диаграмме рис. 1б показана конода конца фазового перехода смачивания большеугловых границ. При этой температуре полностью смоченными становятся большеугловые границы зерен с наименьшей энергией (см. рис. 1а). На рис. 3а приведена температурная зависимость доли смоченных границ в Cu. Она повышается от нуля при $T_{w\min} = 715^\circ\text{C}$ до 100% при $T_{w\max} = 986^\circ\text{C}$.

В работе [22] были измерены температуры T_w для двух границ наклона в меди с осью разориентации $\langle 110 \rangle$ и углами разориентации $\theta = 77^\circ$ и 141° . Они составляют $T_{w2} = 960^\circ\text{C}$ и $T_{w1} = 930^\circ\text{C}$, соответственно. Угол разориентации $\theta = 77^\circ$ близок к углу $\theta = 70.5^\circ$ для симметричной границы двойника, а соответствующая энергия σ_{GB2} близка к минимально возможной для границ наклона в меди. Энергия σ_{GB1} границы с $\theta = 141^\circ$ на 40% выше. Она близка к максимально возможной энергии для границ наклона $\langle 110 \rangle$. Обе коноды, при $T_{w2} = 960^\circ\text{C}$ и $T_{w1} = 930^\circ\text{C}$, показаны на рис. 1б. Очевидно, что разность $T_{w2} - T_{w1} = 30^\circ\text{C}$ очень мала (около 11%) по сравнению с разностью температур $T_{w\max} - T_{w\min} = 271^\circ\text{C}$ (см. рис. 1б и 3а). При этом обе температуры, $T_{w2} = 960^\circ\text{C}$ и $T_{w1} = 930^\circ\text{C}$, чрезвычайно близки к $T_{w\max} = 986^\circ\text{C}$.

В сплаве Sn-2 масс.% Zn (см. рис. 2а) полное смачивание всех границ зерен наступает при $T_{w\max} = 220^\circ\text{C}$. Однако уже при 201°C (т.е. при температуре, немного превышающей эвтектическую, 198.5°C [26]) 90% границ в олове уже смочено расплавом. Это означает, что температура $T_{w\min}$ лежит ниже эвтектической. Ее можно формально определить экстраполяцией температурной зависимости доли смоченных границ к нулю. В работе [27] были измерены температуры T_w для двух границ наклона в олове с осью разориентации $\langle 100 \rangle$ и углами разориентации, близкими к разориентациям совпадения $\Sigma 5$ и $\Sigma 17$. Температуры T_{w1} и T_{w2} практически совпали и составили

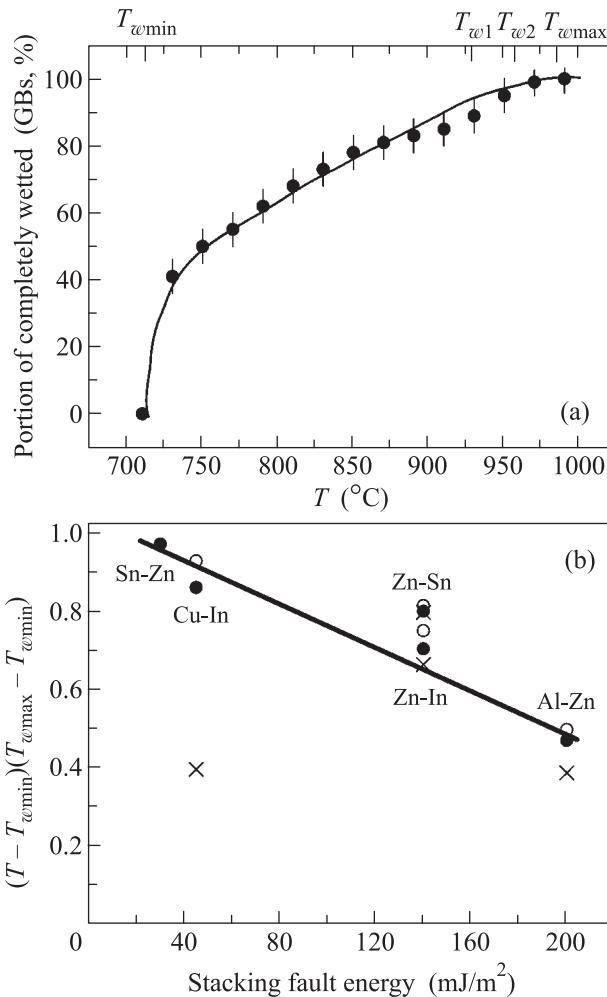


Рис. 3. (а) – Температурная зависимость доли смоченных границ в сплавах медь–индий. Показаны температуры начала ($T_{w\min} = 715^\circ\text{C}$) и конца ($T_{w\max} = 986^\circ\text{C}$) перехода смачивания и в поликристаллах, а также температуры перехода смачивания на индивидуальных границах наклона с углами разориентации $\theta = 77^\circ$ и 141° ($T_{w2} = 960^\circ\text{C}$ и $T_{w1} = 930^\circ\text{C}$). (б) – Максимальные (светлые кружки) и минимальные (темные кружки) температуры перехода смачивания T_w для границ наклона в металлах с разной энергией дефекта упаковки. Температуры T_w нормированы на величину интервала между максимальной ($T_{w\max}$) и минимальной ($T_{w\min}$) температурами перехода смачивания в поликристаллах. Крестами показаны температуры, при которых в поликристаллах смочена половина границ

217°C . Эта температура тоже очень близка к $T_{w\max}$, как и в системе медь–индий.

На рис. 3б приведены температуры перехода от неполного смачивания к полному в зависимости от энергии дефекта упаковки. Нулю на оси ординат соответствует температура $T_{w\min}$, единице – темпера-

тура $T_{w\ max}$. Энергия дефекта упаковки для меди составляет по разным данным от 30 до 45 мДж/м² [28], а для олова – 30 мДж/м² [29]. Наряду с данными, полученными в настоящей работе для систем медь–индий и олово–цинк, на рисунке приведены точки для других систем, изученных нами ранее. Так, в работе [30] были найдены значения $T_{w\ min} = 440^\circ\text{C}$ и $T_{w\ max} = 620^\circ\text{C}$ для поликристаллов Al–Zn, а в работе [31] измерены температуры $T_{w1} = 530^\circ\text{C}$ и $T_{w2} = 525^\circ\text{C}$ для границ наклона $\langle 110 \rangle$ в алюминии с углами разориентации 15° и 35° . По данным [8] энергия границ наклона при этих углах разориентации близка, соответственно, к максимальному и минимальному значениям. Энергия дефекта упаковки для алюминия составляет 140 мДж/м² [32].

В системе цинк–индий ($T_{eutct} = 143.5^\circ\text{C}$, $T_{melf}(\text{Zn}) = 419.58^\circ\text{C}$ [26]) при 210°C смочено уже 18% границ, а при 380°C – 63% границ [33]. Это означает, что как $T_{w\ min}$, так и $T_{w\ max}$ можно получить только экстраполяцией (150 ± 20 и $550 \pm 20^\circ\text{C}$ соответственно). Температуры перехода от неполного смачивания к полному были измерены для границ наклона $[10\bar{1}0]$ в цинке с углами разориентации $\theta_1 = 19^\circ$ и $\theta_2 = 66^\circ$ и границы наклона \square с $\theta_3 = 79^\circ$ [33]. Углы θ_2 и θ_3 близки к разориентациям совпадения, а граница с θ_1 – общего типа [34]. Температуры перехода составляют, соответственно, $T_{w1} = 362^\circ\text{C}$, $T_{w2} = 376^\circ\text{C}$ и $T_{w3} = 375^\circ\text{C}$. Энергия дефекта упаковки для цинка составляет по разным данным от 160 до 200 мДж/м² [29].

В системе цинк–олово ($T_{eutct} = 198.5^\circ\text{C}$ [26]) при 260°C смочено уже 19% границ, а при 395°C – 68% границ [33]. Следовательно, как $T_{w\ min}$, так и $T_{w\ max}$ также можно получить только экстраполяцией (100 ± 20 и $450 \pm 20^\circ\text{C}$ соответственно). Температуры перехода от неполного смачивания к полному были определены для границ наклона \square в цинке с углами разориентации $\theta_1 = 16^\circ$ и $\theta_2 = 60^\circ$ [19]. Угол θ_2 близок к разориентации совпадения, а граница с θ_1 – общего типа [34]. Температуры перехода составляют, соответственно, $T_{w1} = 386.5^\circ\text{C}$ и $T_{w2} = 381^\circ\text{C}$.

Таким образом, в данной работе с помощью измерения температур T_w перехода от неполного смачивания границ к полному на поликристаллах впервые удалось экспериментально оценить ширину и место спектра энергий границ наклона в полном спектре энергий границ зерен в поликристалле. Оказалось, что все границы наклона (от границ совпадения с самой низкой энергией до границ общего типа с самой высокой) занимают весьма узкую (всего 5–10%) часть полного спектра энергий границ зерен в поликристаллах. В металлах с низкой энергией де-

фекта упаковки (меди, олово, цинк) границы наклона принадлежат к 10–20% границ с самыми высокими температурами перехода T_w (а значит, низкими энергиями). В металле с высокой энергией дефекта упаковки (алюминий) T_w границ наклона лежит примерно посередине между минимальной ($T_{w\ min}$) и максимальной ($T_{w\ max}$) температурами перехода от неполного смачивания границ к полному. Это означает, что в алюминии можно найти границы зерен, структура которых энергетически более выгодна, чем у симметричных двойниковых границ (или дефектов упаковки).

Авторы благодарят А.Н. Некрасова за помощь в проведении экспериментов, а также проф. Б.С. Бокштейна и проф. А.Л. Петелина за полезное обсуждение. Работа выполнена при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 11-03-01198, 11-08-90439), Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект #Ф40.7040), а также программы развития НИТУ МИСиС.

1. K. T. Aust and B. Chalmers, Proc. Roy. Soc. A **201**, 210 (1950); **204**, 359 (1950).
2. C. G. Dunn, F. W. Daniels, and M. J. Bolton, J. Metals **2**, 1245 (1950).
3. A. P. Greenough and R. King, J. Inst. Metals **79**, 415 (1951).
4. C. G. Dunn and F. Lionetti, J. Metals **1**, 125 (1949).
5. R. C. Pond and D. A. Smith, Int. Met. Rev. **21**, 61 (1976).
6. J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of dislocations*, N.Y., McGraw Hill, 1968 [Дж. П. Хирт и Дж. Лоте, Теория дислокаций, М.: Атомиздат, 1972].
7. E. Rabkin and I. Snapiro, Acta Mater. **48**, 4463 (2000).
8. G. Hasson, J.-Y. Boos, and I. Herbeauval, Surf. Sci. **31**, 115 (1972).
9. T. Muschik, W. Laub, U. Wolf et al., Acta Metall. Mater. **41**, 2163 (1993).
10. A. Barg, E. Rabkin, and W. Gust, Acta Metall. Mater. **43**, 4067 (1995).
11. А. Н. Орлов, В. Н. Перевезенцев, В. В. Рыбин, *Границы зерен в металлах*, М.: Металлургия, 1980.
12. W. Bollmann, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Berlin: Springer, 1970.
13. A. Otsuki and M. Mitsuno, Trans. Jpn. Inst. Met. (Suppl.) **27**, 789 (1986).
14. A. Otsuki, Interface Sci. **9**, 293 (2001).
15. I. Sawai and M. Nishida, J. Anorg. Chemie **190**, 375 (1930).
16. G. Tammann and W. Boehme, Ann. Phys. **12**, 820 (1932).

17. H. Udin, A. J. Shaler, and J. Wulff, *J. Metals* **1**, 1936 (1949).
18. Б. С. Бокштейн, Д. В. Ваганов, С. Н. Жевненко, *ФММ* **104**, 586 (2007).
19. B. B. Straumal, W. Gust, and T. Watanabe, *Mater. Sci. Forum* **294**, 411 (1999).
20. B. B. Straumal, W. Gust, and D. A. Molodov, *Interf. Sci.* **9**, 127 (1995).
21. B. Straumal and W. Gust, *Mater. Sci. Forum* **207**, 59 (1996).
22. B. Straumal, T. Muschik, W. Gust et al., *Acta Metall. Mater.* **40**, 939 (1992).
23. J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **66**, 3667 (1977).
24. C. Ebner and W. F. Saam, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1486 (1977).
25. V. N. Semenov, B. B. Straumal, V. G. Glebovsky et al., *J. Crystal Growth* **151**, 180 (1995).
26. *Binary Alloy Phase Diagrams* (ed. by B. Massalski et al.), Materials Park: ASM International, 1993.
27. В. А. Мурашов, Б. Б. Страумал, П. В. Проценко, *Изв. РАН (сер. физ.)* **74**, 1614 (2010) [V. A. Murashov, B. B. Straumal, and P. V. Protsenko, *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **74**, 1551 (2010)].
28. C. B. Carter and I. L. F. Ray, *Phil. Mag.* **35**, 189 (1977).
29. L. E. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Boston: Addison-Wesley Pub. Co., 1975.
30. B. Straumal, G. Lopez, W. Gust et al., in: *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation. Fundamentals-Processing-Applications* (ed. by M. J. Zehetbauer and R. Z. Valiev), Weinheim: J. Wiley VCH, 2004, p. 642.
31. B. B. Straumal, A. S. Gornakova, O. A. Kogtenkova et al., *Phys. Rev. B* **78**, 054202 (2008).
32. J. Cai, F. Wang, C. Lu et al., *Physical Review B* **69**, 224104 (2004).
33. A. S. Gornakova, B. B. Straumal, S. Tsurekawa et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.* **21**, 18 (2009).
34. G. Gottstein and L. Shvindlerman, *Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications*, Oxford, 2011.