

Б. С. БОКШТЕЙН

О ДИФФУЗИОННОЙ ШИРИНЕ БОЛЬШЕУГЛОВОЙ ГРАНИЦЫ ЗЕРНА

(Представлено академиком С. Т. Кишкиным 18 II 1971)

До настоящего времени нет сложившихся представлений о механизме диффузионного перемещения в границе зерна и причинах ускоренного переноса вещества по границе. Такое положение тесно связано с недостатком экспериментального материала. Информацию о большеугловой границе зерна получают при помощи весьма ограниченного числа методов. В частности, ни оптические, ни электронномикроскопические методы не разрешают структуры большеугловых границ: лишь специальный подбор условий дифракции позволил недавно наблюдать полосы экстинкционного контраста ⁽¹⁾. Прямые сведения удается получить только с помощью автооптической микроскопии ⁽²⁾, а косвенные — путем измерения диффузионных характеристик ⁽³⁻⁵⁾.

Важно, однако, с самого начала подчеркнуть разницу между областью ускоренного проникновения диффундирующего вещества на стыке двух зерен (мы назовем ее диффузионной границей) и кристаллографической границей, на которой выбирается несоответствие между двумя соседними зернами с разной ориентировкой. Все измерения, в которых сигнал поступает от вещества, проникшего внутрь кристалла по границам зерен диффузионным путем, дают сведения о диффузионной границе и, лишь как следствие, о кристаллографической или собственно границе зерна. В частности, это относится к результатам, полученным в последнее время с помощью электронномикроскопической автордиографии (э.м.а.р.) ⁽⁶⁾ и мёссбауэровской спектроскопии ⁽⁷⁾. В работе ⁽⁷⁾ были сняты мёссбауэровские спектры поглощения на ядрах железа-57, которые вводились диффузионным путем на границы зерен поликристаллических образцов никеля и ванадия. Методика диффузионного отжига и последующего утоньшения образцов устраняла возможность проникновения железа по объему зерна, минуя границу. Анализ мёссбауэровских спектров поглощения показал, что продиффундировавшие атомы железа в обоих случаях занимали положения двух типов. Использование номограмм ⁽⁸⁾, построенных на основании расчета на ЭВМ положения и интенсивности линий для различных комбинаций $H_{\text{эфф}}$ и V_{zz} (тензора градиента электрического поля), приводит к следующим результатам (см. табл. 1).

Таблица 1

Судя по величине эффективного поля, положения первого типа сильно обогащены железом. Проведенные измерения не позволили однозначно ответить на вопрос о структуре железных кластеров. Наиболее вероятно предположение, что это —

Матрица	$H_{\text{эфф}}$, кэ	Fe, %	V_{zz} , в/см ²
Никель-I	328	>70	$6,1 \cdot 10^{17}$
Никель-II	275	~5	$<4,0 \cdot 10^{16}$
Никель — отжиг	285	~20	$5,7 \cdot 10^{17}$
Ванадий-I	330	~100	$<6,2 \cdot 10^{18}$
Ванадий-II	Одиночная линия		

области с разупорядоченным расположением атомов и большой концентрацией вакансий, в которых решетка растянута, а среднеквадратичные смещения атомов увеличены по сравнению с нормальной решеткой. В пользу

этого предположения говорят также предварительные данные по температурной зависимости фактора Дебая — Валлера. Вероятно, что положения первого типа в большей степени характеризуют собственно границу зерна и что именно благодаря наличию таких относительно «пустых» участков выбирается несоответствие между соседними зернами.

Оценку нижнего предела ширины диффузионной границы можно сделать следующим образом.

Для источника без самопоглощения максимальная высота мёссбауэровской линии в спектре поглощения определяется выражением ⁽⁹⁾

$$\varepsilon(0) = af[1 - \exp(-x/2)I_0(x/2)], \quad (1)$$

где a — относительная доля резонансных гамма-квантов в спектре испускания, f — вероятность испускания гамма-квантов без отдачи, $I_0(x)$ — функция Бесселя нулевого порядка от мнимого аргумента, а

$$x = \sigma'_0 f' n_a. \quad (2)$$

В формуле (2) σ'_0 — полное сечение резонансного поглощения ($23,6 \cdot 10^{-18}$ см² для железа-57), f' — вероятность поглощения гамма-квантов без отдачи, n_a — число резонансных атомов на 1 см² поглотителя. Для тонкого поглотителя ($x \ll 1$)

$$\varepsilon(0) \simeq \frac{\alpha \sigma'_0}{2\pi} n_a f f'. \quad (3)$$

Для грубой оценки примем, что в эксперименте удалось полностью устранить фон ($\alpha \sim 1$) и что вероятности безотдачного испускания и поглощения также близки к единице. Тогда

$$\varepsilon(0) \simeq \frac{\sigma'_0}{2\pi} n_a. \quad (4)$$

Условимся, что высота линии в максимуме должна быть не менее 1%, чтобы ее можно было еще надежно измерить. Тогда

$$(n_a)_{\min} = 3 \cdot 10^{16} \text{ ядер/см}^2. \quad (5)$$

В 1 см³ чистого железа содержится приблизительно 10^{23} ядер, а изотопа железа-57 2,2%, т. е. $2 \cdot 10^{21}$ ядер/см³. Чтобы найти число ядер на 1 см² образца, в котором они находятся в окрестности границ зерен, надо число атомов в 1 см³ умножить на толщину образца (h) и на отношение ширины диффузионной границы к среднему размеру зерна (δ/r_0). В опытах ⁽⁷⁾ $h \simeq 30$ м, а $r_0 = 0,1$ мм, так что

$$n \text{ ядер железа-57 / см}^2 = 6 \cdot 10^{20} \delta, \quad (6)$$

а так как согласно (5) $n \geq 3 \cdot 10^{16}$ ядер/см², то $\delta_{\min} \simeq 0,5$ м.

Таким образом, мёссбауэровские спектры поглощения можно измерить, только если ширина области проникновения атомов диффундирующего вещества будет около микрона.

Что речь идет не об обычном фишеровском ⁽¹⁰⁾ отсосе вещества с границы в объем, следует из анализа опытов, проведенных методом э.м.а.р. ⁽⁶⁾. Была изучена самодиффузия никеля по границам никелевых зерен (1000°), а также диффузия вольфрама и олова. Было показано, что диффузия в пределах диффузионной границы шла неоднородно. Ширина области, в которой были сконцентрированы засвеченные зерна фотоэмульсии, т. е. ширина диффузионной границы, составляла около 5 м (при разрешении метода в 0,5 м). Важно подчеркнуть, что число засвеченных зерен фотоэмульсии убывало в направлении, перпендикулярном границе раздела

же по закону $\exp(-\alpha x^2)$ как должно быть при фишеровском отсеке, а гораздо медленнее.

Вопрос о механизме возникновения широкой диффузионной границы нуждается в специальном обсуждении. Представляет, в частности, интерес количественное рассмотрение следующей модели. Быстрое проникновение атомов примеси на узкую вначале границу зерна (где они образуют кластеры) при отсутствии примеси в объеме должно приводить к возникновению эффекта типа осмотического давления в растворе. Оно может быть значительным, достигая десятков и сотен атмосфер даже при небольших концентрациях примеси порядка 0,1—1,0%. Такого давления вполне достаточно для возникновения вокруг примесного кластера зоны с повышенной плотностью дислокаций. Скорость проникновения диффундирующего вещества в такой зоне значительно превосходит объемную. Не исключено, что последовательное рассмотрение этой модели может привести в некоторых случаях к уточнению параметров пограничной диффузии, определенных по методу Фишера (¹⁰) или аналогичными способами.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило
8 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Gleiter, Acta Met., 17, № 5, 565 (1969). ² E. W. Muller, T. T. Tsong, Field Ion Microscopy, Principles and Applications, N. Y., 1969, p. 252. ³ В. И. Архаров, Тр. УФАИ СССР, в. 16, 7 (1955). ⁴ В. Т. Борисов, В. М. Голиков, Г. В. Щербединский, Зав. лаб., 9, 1070 (1959). ⁵ С. М. Клоцман, Диффузия и электроперенос в структурных дефектах и объеме металлов, Диссертация, Свердловск, 1969. ⁶ С. З. Бокштейн, С. С. Гинзбург и др., ДАН, 179, № 6, 1309 (1968). ⁷ Б. С. Бокштейн, Ю. Б. Войтковский и др., ФТТ, 10, 3699 (1968). ⁸ W. Kundig, Nucl. Instr. Meth., 48, 219 (1967). ⁹ Г. А. Быков, Физ. Звуч. Хвост, ЖЭТФ, 43, 909 (1962). ¹⁰ J. C. Fisher, J. Appl. Phys., 22, 74 (1951).