

К. А. ОСИПОВ

О ЗНАЧЕНИЯХ АКТИВАЦИОННОЙ ЭНЕРГИИ МИГРАЦИИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В МЕТАЛЛАХ

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 28 XI 1973)

Теоретическими и экспериментальными исследованиями ряда авторов установлено, что значения активационной энергии миграции границ зерен в металлах, $E_m^{гз}$, могут существенно возрастать при наличии в них примесей. Неодинаковым содержанием примесей обусловлены большие различия в экспериментальных значениях $E_m^{гз}$, например, для меди. Так, после прокатки меди (99,999%) при температуре около 300°K значения $E_m^{гз}$ составляют 1,08⁽¹⁾ или 1,26 эв⁽²⁾, тогда как после прокатки при температуре 77°K $E_m^{гз}=0,77$ эв⁽¹⁾. Для более чистой меди (99,9999%) после холодной прокатки $E_m^{гз}=0,80$ эв⁽³⁾, для меди (99,99%) с добавкой $1 \cdot 10^{-4}$ ат. % серебра $E_m^{гз}=0,91$ эв⁽³⁾. Для бескислородной, высокопроводящей меди $E_m^{гз}=0,74$ эв, когда в процессе рекристаллизации к образцу были приложены акустические напряжения $3,2 \cdot 10^8$ дин/см², и $E_m^{гз}=1,36$ эв — в случае рекристаллизации без ультразвукового воздействия⁽⁴⁾. Ультразвуковые волны, как предполагается⁽⁴⁾, освобождают границы зерен меди от примесей.

Рассмотрим далее только самые низкие из полученных экспериментальных значений $E_m^{гз}$, предполагая, что они соответствуют наиболее чистым исходным металлам и наилучшим условиям эксперимента, хотя маловероятно, что во всех случаях была достигнута максимально возможная степень чистоты.

В табл. 1 приведены для восьми металлов экспериментальные значения $E_m^{гз}$ и величины q , ранее рассчитанной⁽⁵⁻⁷⁾ по уравнению

$$q = - \left(\int_0^{T_s} C_p dT - T_s \int_0^{T_s} \frac{C_p}{T} dT \right), \quad (1)$$

где T_s — температура плавления, C_p — теплоемкость.

Величина q , согласно уравнению (1), равняется абсолютному значению изменения в термодинамическом потенциале (свободная энергия Гиббса), имеющего место при нагревании кристаллического материала от 0°K до его температуры плавления. Физически это есть работа, необходимая, чтобы перевести стабильную систему при 0°K в состояние, аналогичное состоянию при температуре плавления. Величина q может также рассматриваться^(6, 17-19) как максимальная энергия сдвиговой деформации в кристаллической решетке. Когда эта энергия достигается, состояние кристалла в определенных объемах становится аналогичным состоянию жидкости вблизи температуры плавления, или, другими словами, кристалл в этих объемах аморфизуется.

Ранее было установлено^(16, 17), что

$$E_m^v = q, \quad (2)$$

где E_m^v — активационная энергия миграции моновakanсий в металлах.

Теперь, на основании сопоставления значений $E_m^{гз}$ и q , приведенных в табл. 1, для высокочистых металлов можно написать

$$E_m^{гз} = q. \quad (3)$$

Наибольшее отклонение от этого равенства наблюдается для алюминия, который, как известно, очень трудно очистить от его соединений с кислородом.

На основании уравнений (1) и (3) и физической природы величины q , вытекающей из уравнения (1), можно сделать вывод, что процесс термической активации для миграции границ зерен в чистых металлах является

Таблица 1

Экспериментальные значения $E_m^{гз}$
и рассчитанные по уравнению (1)
значения q (эВ)

Металл	q	$E_m^{гз}$	Источник
Al	0,34	0,56	(8, 9)
		0,50	(10)
Au	0,85	0,44	(10)
		0,83	(11)
Bi	0,26	($T > 603^\circ \text{K}$)	
		0,41	(11, 12)
Cu	0,69	0,77	(1)
		(после прокатки при $T = 77^\circ \text{K}$)	
		0,80	(2)
		0,74	(4)
		(рекристаллизация при действии ультразвука)	
		$\leq 0,15$	(10, 12)
Na	0,11	0,29	(13)
Pb	0,36	0,25	(14)
		0,24	(10)
Sn	0,20	0,22	(12)
		0,26	(15)
Zn	0,26	0,21	(10)
		0,33	(16)
		0,32	(19)

аналогичным процессу локального плавления или, другими словами, процессу локальной аморфизации кристалла в определенных, активируемых объемах. Можно также говорить о процессе максимально возможного локального сдвига с участием группы атомов. Элементарный акт миграции, включающий в себя такой процесс активации, можно рассматривать как последовательное проявление в едином процессе локальных плавления и кристаллизации. В случае, когда в элементарный акт миграции границ зерен некоторые исследователи включают движение моновакансий, следует иметь в виду, что процесс активации для миграции самой моновакансии также включает в себя локальное плавление, как это вытекает из уравнений (1) и (2).

Из подобного рассмотрения процесса активации следует вывод (6, 18, 19), что активация может быть вызвана действием различных факторов, например: тепловыми флуктуациями, дезориентацией кристаллитов, действием приложенных напряжений и различного рода радиации.

В связи с обсуждаемым вопросом о процессах активации миграции зерен и вакансий в металлах, уместно напомнить здесь ранее высказанные представления Нахтриба и Хандлера (20) о механизме диффузии в кристаллических металлах. Они предположили, что при диффузии элементарные атомные движения являются составной частью маломасштабных кооперативных движений разупорядоченной, жидкоподобной группы, комплекса, «релаксии» атомов. Перемещение такой группы атомов через кристалл авторы (20) уподобляли одновременному «плавлению» и «замораживанию» одного или двух атомов с активационной энергией порядка скрытой теплоты плавления. Некоторое видоизменение этих представлений содержится в работах Шерби с сотрудниками (21).

В заключение отметим, что идея о связи локального плавления и роста зерен в металлах была высказана Моттом (22) и обсуждалась рядом других исследователей.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *H. D. Mendelberg, M. Meizner, K. Lücke, Acta Met., v. 13, 835 (1965).*
- ² *F. Haessner, H. P. Halzer, Scripta Metallurgica, 4, 161 (1970).*
- ³ *M. Feller-Kniepmeier, K. Schwartzkopff, Acta Met., v. 17, 497 (1969).*
- ⁴ *G. A. Hayes, J. C. Shyne, Metal Sci. J., v. 5, 19 (1971).*
- ⁵ *К. А. Осунов, ДАН, т. 121, 637 (1958).*
- ⁶ *К. А. Осунов, Некоторые активируемые процессы в металлах и сплавах, Изд. АН СССР, 1962.*
- ⁷ *К. А. Осунов, Химия металлических сплавов, сборн. К 70-летию академика Н. В. Агеева, «Наука», 1973, стр. 185.*
- ⁸ *Ph. Albert, O. Dimitrov, In: G. F. Bolling, Trans. Met. Soc. AIME, v. 239, № 2, 202 (1967).*
- ⁹ *K. T. Aust, In: G. F. Bolling, ibid.*
- ¹⁰ *C. F. Bolling, ibid., p. 193.*
- ¹¹ *W. Grünwald, F. Haessner, Acta Metall., v. 18, № 2, 217 (1970).*
- ¹² *C. S. Barrett, Acta crystallogr., v. 9, 671 (1956); Direct Observation of Imperfection in Crystals, 1962, p. 395.*
- ¹³ *G. F. Bolling, W. C. Winegard, Acta Met., v. 6, № 4, 283 (1958).*
- ¹⁴ *K. T. Aust, J. W. Rutter, Trans. Met. Soc. AIME, v. 215, 820 (1959).*
- ¹⁵ *E. L. Holms, W. C. Winegard, Acta Met., v. 7, 411 (1959); J. Inst. Metals, v. 88, 468 (1960).*
- ¹⁶ *P. Nielsen, E. L. Holms, W. C. Winegard, Canad. Met. Quart., v. 2, 117 (1963).*
- ¹⁷ *K. A. Osipov, Phil. Mag., v. 23, 181, 167 (1971).*
- ¹⁸ *К. А. Осунов, ДАН, т. 128, № 2, 284 (1959).*
- ¹⁹ *К. А. Осунов, ДАН, т. 128, № 3, 528 (1959).*
- ²⁰ *N. H. Nachtrieb, G. S. Handler, Acta Met., v. 2, № 6, 797 (1954).*
- ²¹ *O. D. Sherby, J. L. Robbins, A. Goldberg, J. Appl. Phys., v. 41, 10, 3961 (1970); J. Phys. Chem. Solids, v. 34, 1025 (1973).*
- ²² *N. F. Mott, Proc. Phys. Soc., v. 60, Part 4, 340, 391 (1948).*